This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

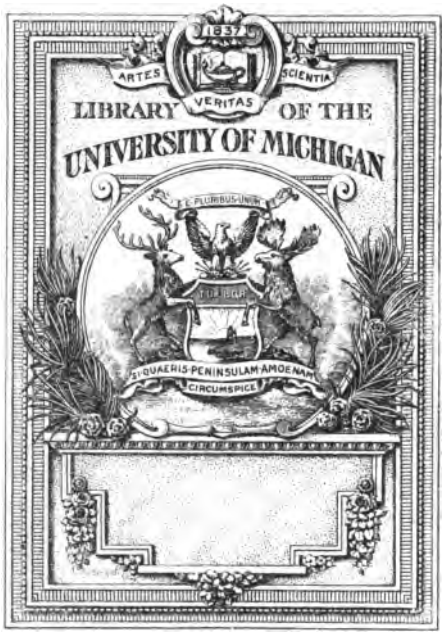
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

and Medical
and Minerals.
OOTE, M. D.
lphia, Pa.



QD
28
.R34
1867
v.2

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Henri Victor REGNAULT (STRECKER'S)

KURZES

# LEHRBUCH DER CHEMIE.

IN ZWEI THEILEN.

ZWEITER BAND.

## ORGANISCHE CHEMIE.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

VIERTE VERBESSERTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1 8 6 3.

# KURZES LEHRBUCH

DER

39226-

# ORGANISCHEN CHEMIE.

---

VON

DR. ADOLPH STRECKER,

Professor der Chemie an der Universität zu Tübingen.

---

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

---

**VIERTE VERBESSERTE AUFLAGE.**

---

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 6 3.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

# Vorrede zur ersten Auflage.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden Lehrbuchs der organischen Chemie habe ich mich bestrebt, die wissenschaftliche organische Chemie auf ihrem jetzigen Standpunkte in ihrer ganzen Ausdehnung übersichtlich darzustellen. Da dasselbe für das erste Studium dieser Wissenschaft berechnet ist, so konnte es nicht meine Aufgabe sein, alle Producte der organischen Natur und sämmtliche durch den emsigen Fleiss der Chemiker daraus abgeleiteten Stoffe abzuhandeln, sondern ich habe es mir im Gegentheil angelegen sein lassen, eine zweckmässige Auswahl zu treffen, und nur die durch theoretisches Interesse, praktische Anwendungen oder häufiges Vorkommen hervorragenden Stoffe näher zu beschreiben, andere minder wichtige nur kurz anzuführen, oder ganz zu übergehen.

Die Eintheilung, welche ich bei der Abfassung des Buches wählte, habe ich im Allgemeinen bei meinen Vorlesungen über organische Chemie an den Universitäten zu Giessen und Christiania seit mehreren Jahren befolgt und für ein erstes Eindringen in das neue Gebiet zweckmässig gefunden. In Folge neuer, für die Erkenntniss der näheren Zusammensetzung der organischen Stoffe wichtigen Entdeckungen haben sich indessen einige Abänderungen in der

Eintheilung ergeben. So ist die Gruppe der mit Zucker gepaarten Stoffe (*Glucoside*) erst jetzt als eigenthümliche Klasse aufgestellt worden.

Das kurze Lehrbuch der organischen Chemie schliesst sich zunächst an meine Bearbeitung von Regnault's kurzem Lehrbuch der Chemie an, und bildet den zweiten Band dieses Werkes. Da es indessen, sowie auch der erste Band, für sich ein abgeschlossenes Werk bilden soll, so war ich genöthigt, einige wegen ihrer Wichtigkeit schon in dem ersten Bande abgehandelten Stoffe (besonders einige Cyanverbindungen) auch in diesem zweiten Bande zu beschreiben.

Die Verweisungen geben den betreffenden Paragraphen an, und beziehen sich, wenn keine römische Ziffer angegeben ist, auf vorliegendes Buch.

Christiania, im September 1853.

Adolph Strecker.

---

# Vorrede zur zweiten Auflage.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Lehrbuchs sind grosse Fortschritte in der organischen Chemie geschehen; viele ältere Angaben wurden genauer festgestellt oder berichtigt, neue wichtige Thatsachen entdeckt und die Theorie hat neue Anschauungen gewonnen. Ich habe bei der neuen Auflage diesen Fortschritten Rechnung getragen, indem ich ohne den Plan wesentlich zu ändern die neuen Entdeckungen mit den früher bekannten Thatsachen ver-

woben habe. Als eine wesentliche Veränderung muss ich dagegen die Anführung der neueren Theorie über die Constitution der organischen Verbindungen, besonders der Säuren, Alkohole und Amide anführen, welche man hauptsächlich Gerhardt (der leider zu frühe der Wissenschaft entrissen wurde) verdankt. Ich glaube, dass diese neue Theorie sich neben der älteren einen ehrenvollen Platz erworben hat und dass das Verständniss beider Theorien jetzt als ein Erforderniss bei dem Studium der organischen Chemie betrachtet werden muss. Die Formeln der Verbindungen sind meistens nach beiden Theorien angeführt und die Gleichungen, durch welche die Verwandlungen der organischen Verbindungen in ihren quantitativen Verhältnissen dargestellt werden, bald der anderen Theorie entsprechend geschrieben, wodurch ich hauptsächlich eine gewisse Geläufigkeit in der Anwendung beider Theorien befördern wollte. Für einzelne Classen von Verbindungen, namentlich die Amide, liess sich indessen die ältere Theorie den neuen Entdeckungen nicht wohl anpassen, weshalb ich für diese nur die neuere Theorie consequent durchgeführt habe.

Christiania, im October 1856.

Adolph Strecker.

---

# Vorrede zur dritten Auflage.

In dieser Auflage habe ich im Allgemeinen den früher befolgten Plan beibehalten, und nur wichtige neue Entdeckungen und Berichtigungen älterer Angaben zugefügt. Der

Typentheorie, welche viele Verhältnisse der Verbindungen am übersichtlichsten darstellt und daher jetzt häufig angewendet wird, habe ich eine grössere Berücksichtigung zu Theil werden lassen, ohne jedoch die ältere und verbreitetste Theorie zu vernachlässigen, da zum Verständniss der jetzigen chemischen Literatur eine genaue Kenntniss beider Theorien erforderlich ist.

Christiania, im December 1859.

Adolph Strecker.

---

## Vorrede zur vierten Auflage.

Die neuen Entdeckungen auf dem Gebiet der organischen Chemie erweitern unaufhörlich den Kreis der nach dem Plan des vorliegenden Lehrbuchs zu besprechenden Gegenstände, und füllen viele Lücken aus, die früher bestanden. Indem hierdurch das Material ansehnlich wächst, wird doch auch die Uebersicht andererseits wieder erleichtert, durch Auffindung naher gegenseitiger Beziehungen von früher isolirt dastehenden Stoffen. Ich habe mich bei Bearbeitung der neuen Auflage besonders bemüht, indem ich zugleich die wichtigeren der neu entdeckten Verbindungen aufnahm, den Zusammenhang zwischen den in Beziehung zu einander stehenden Körpern, übersichtlich darzustellen.

Alle Temperatur-Angaben beziehen sich auf die hunderttheilige (Celsius'sche) Scala.

Tübingen, März 1863.

Adolph Strecker.

# Inhalt.


Seite

Einleitung . . . . . 1

Unterscheidung der organischen von der unorganischen Chemie . . . . . —

Bestandtheile der organischen Stoffe . . . . . 3

Organische Elementaranalyse . . . . . 4

Prüfung auf Kohlenstoff . . . . . —

„ „ Wasserstoff . . . . . 5

„ „ Stickstoff . . . . . —

„ „ Schwefel . . . . . 6

„ „ Phosphor . . . . . —

„ „ Chlor, Brom, Jod . . . . . —

Quantitative Elementaranalyse . . . . . 7

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs . . . —

„ „ Stickstoffs . . . . . 12

„ „ „ dem Volum nach . . . . —

„ „ „ in der Form von Ammoniak 15

„ „ Sauerstoffs . . . . . 17

„ „ Chlor-, Brom-, Jod- u. Schwefelgehalts 18

Ermittelung der chemischen Formel der organischen Verbindungen . . . . . —

Bedeutung der chemischen Formeln . . . . . 29

Bestimmung des Moleküls der einfachen und zusammengesetzten Körper . . . . . 31

Aus chemischen Thatsachen entnommene Gründe für die veränderten Atomgewichte . . . . . 35

Beziehungen der Atome zu den Aequivalenten; Typentheorie . . . . . 38

Seite

Constitution der organischen Stoffe . . . . . 41
Chemischer Charakter der organischen Radicale . . . 51
Chemische Metamorphosen der organischen Radicale . . . . . 53
Substitution . . . . . 56
Gepaarte Radicale . . . . . 58
Basicität der organischen Radicale . . . . . 60
Isolirung der Radicale . . . . . 63
Isomere Körper . . . . . 64
Homologe Reihen . . . . . 66
Regelmässigkeiten des Siedepunktes homologer Körper 67
Künstliche Darstellung organischer Stoffe . . . 68
Allgemeine chemische Eigenschaften der organischen Stoffe.
Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Brom u. Jod 70
" " " " $NO_4$ . . . . . 71
Umgekehrte Substitution . . . . . 72
Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff . . . . 72
Directe Addition von Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod . . . . . 73
Einfache Addition von Sauerstoff . . . . . —
Entziehung von H, O, Cl, Br, J ohne Ersatz . . . . 74
Gleichzeitige Aufnahme von H und O . . . . . 75
Austreten von H und O als Wasser . . . . . —
Ersetzen von $HO_2$ durch Haloïde . . . . . —
" " Cl, Br, J durch $HO_2$ . . . . . 76
Einführen von $Cl_2$ an Stelle von $O_2$ . . . . . 77
" " $H_2N$ an Stelle von Cl, Br, J oder $HO_2$ —
" " N an Stelle von $H_3$ . . . . . —
Auswechselung von NH gegen $O_2$ . . . . . 78
Einführung von Schwefel . . . . . —
Einwirkung von Schwefelwasserstoff . . . . . 79
Verminderung der Anzahl der Kohlenstoffatome . . —
Vermehrung der Anzahl der Kohlenstoffatome . . . . 81
Zersetzungen durch Einwirkung der Hitze . . . . . 82
Freiwillige Zersetzung der organischen Stoffe . . . . 85

I. Einfache Verbindungen der säurebildenden Radicale 89
Stickstoffhaltige Radicale und ihre Verbindungen . . . 96
Cyan . . . . . —
Verbindungen des Cyans . . . . . 98
Cyanwasserstoffsäure . . . . . —
Cyanmetalle . . . . . 101
*Einfache Cyanmetalle* . . . . . —
Cyankalium . . . . . —

Seite
Cyanammonium . . . . . 102
Cyannickel . . . . . —
Cyanquecksilber . . . . . 103
Cyansilber . . . . . 104
Cyansilberkalium . . . . . —
Cyangold . . . . . —
*Gepaarte Cyanmetalle* . . . . . —
Cyaneisenmetalle . . . . . —
Ferrocyanwasserstoffsäure . . . . . 105
Ferrocyankalium . . . . . —
Ferrocyankupferkalium . . . . . 106
Ferrocyankupfer . . . . . —
Ferrocyansilber . . . . . —
Ferridcyankalium . . . . . —
Ferridcyansilber . . . . . 107
Ferridcyaneisen . . . . . —
Ferridcyanwasserstoffsäure . . . . . —
Kobaltidcyankalium . . . . . —
Platincyanverbindungen . . . . . 108
Einfach-Platincyankalium . . . . . —
*Nitroprussidverbindungen* . . . . . —
Nitroprussidnatrium . . . . . 109
Chlorcyan . . . . . —
*Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff* . . . . . 110
Cyansäure . . . . . 111
Cyansaures Kali . . . . . —
Cyansaures Ammoniak . . . . . 112
Cyanursäure . . . . . —
Knallsäure . . . . . 113
Knallsaures Quecksilberoxyd . . . . . 114
Neutrales knallsaures Silberoxyd . . . . . —
Saures knallsaures Silberoxyd . . . . . 115
Fulminursäure (Isocyansäure) . . . . . —
Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle) . . . . . 116
Schwefelcyanwasserstoffsäure . . . . . 117
Schwefelcyankalium . . . . . —
Schwefelcyanammonium . . . . . —
Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure (Persulfocyansäure) . . 118
Cyansulfid . . . . . —
Mellonverbindungen (Mellonüre) . . . . . 119
Cyamelursäure . . . . . 120
Schwefelmellonwasserstoffsäure . . . . . —
Stickstofffreie Radicale und ihre Verbindungen . . . . . 121
*Einbasische Säuren* . . . . . —
Reihe der fetten Säuren . . . . . 122
Flüssige fette Säuren . . . . . 126

Seite
Ameisensäure . . . . . 126
Essigsäure . . . . . 128
Essigsaure Salze . . . . . 131
Wasserfreie Essigsäure . . . . . 134
Thiacetsäure . . . . . —
Chlorhaltige und bromhaltige Substitutionsproducte der Essigsäure . . . . . 135
Chloracetylsäure (Monochloressigsäure) . . . . . —
Trichloracetylsäure (Trichloressigsäure) . . . . . —
Brom- u. Jod-Essigsäuren . . . . . 136
Aldehyd . . . . . 137
Chloral . . . . . 140
Acetylhyperoxyd . . . . . —
Acetylchlorid (Chloracetyl) . . . . . 141
Monochloracetylchlorid . . . . . 142
Trichloracetylchlorid . . . . . —
Aceton . . . . . —
Propionsäure . . . . . 145
Buttersäure . . . . . 147
Butyral . . . . . 148
Butyrylchlorid . . . . . 149
Butyron . . . . . —
Valeriansäure . . . . . —
Valeral . . . . . 151
Oenanthylsäure . . . . . 152
Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure . . . . . 153
Pelargonsäure . . . . . 155
Feste fette Säuren . . . . . —
Laurostearinsäure . . . . . 157
Myristinsäure . . . . . —
Margarinsäure (Palmitinsäure) . . . . . —
Stearinsäure . . . . . 158
Cerotinsäure . . . . . 160
Reihe der Oelsäuren . . . . . —
Acronsäure (Acrylsäure) . . . . . 161
Crotonsäure . . . . . 162
Angelikasäure . . . . . 163
Angelikasäureanhydrid . . . . . —
Hypogäasäure . . . . . 164
Oelsäure . . . . . —
Dõglingsäure . . . . . 165
Erucasäure . . . . . —
Ricinõlsäure . . . . . 166
Leinõlsäure (Mohnõlsäure) . . . . . —
Seifen und Pflaster . . . . . —
Reihe der aromatischen Säuren . . . . . 168

Seite
Benzoësäure . . . . . 168
Substitutionsproducte der Benzoësäure . . . . . 170
Wasserfreie Benzoësäure (Benzoësäure-Anhydrid) . . 171
Benzoylhyperoxyd . . . . . 172
Bittermandelöl . . . . . —
Benzoïn . . . . . 174
Benzoylchlorid . . . . . 175
Salylsäure . . . . . 176
Toluylsäure . . . . . 177
Cuminsäure . . . . . 178
Homocuminsäure . . . . . 179
Zimmtsäure . . . . . —
Wasserfreie Zimmtsäure . . . . . 180
Zimmtöl (Cinnamylwasserstoff) . . . . . 181
Cinnamol (Styrol) . . . . . —
Verbindungen des Radicals Phenyl . . . . . 182
Benzon . . . . . —
Benzophenid . . . . . 183
Benzol (Phenylwasserstoff) . . . . . —
Phenylsäure . . . . . 184
Nitrophenylsäure . . . . . 186
Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure . . . . . —
Phenylchlorid und Phenylbromid . . . . . 187
Phenylcyanid (Benzonitril) . . . . . 188
Cresylsäure . . . . . —
*Mehrbasische Säuren* . . . . . 189
Säurehydrate mit 6 Aeq Sauerstoff . . . . . 191
Salicylsäure und deren Homologe . . . . . —
Salicylsäure . . . . . 192
Salicylsäure-Anhydrid . . . . . 193
Nitrosalicylsäure . . . . . —
Salicylige Säure . . . . . 194
Cresotinsäure und Thymotinsäure . . . . . 195
Phloretinsäure . . . . . 196
Oxybenzoësäure . . . . . —
Anisylsäure und anisylige Säure . . . . . 197
Anisol . . . . . 198
Milchsäurereihe . . . . . —
Glycolsäure . . . . . 200
Glycolid . . . . . 201
Benzoglycolsäure . . . . . —
Diglycolsäure . . . . . 202
Glyoxylsäure . . . . . —
Glyoxal . . . . . 203
Milchsäure . . . . . —
Benzomilchsäure . . . . . 206
Fleischmilchsäure (Paramilchsäure) . . . . . —
Butylmilchsäure und Leucinsäure . . . . . 207

Seite
Säurehydrate mit 8 Aeq. Sauerstoff . . . . . 207
Oxalsäure . . . . . 209
Malonsäure . . . . . 210
Bernsteinsäure . . . . . 211
Lipinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure . . . . . 213
Brenzweinsäure . . . . . 214
Korksäure . . . . . 215
Lepargylsäure . . . . . —
Fettsäure (Brenzölsäure) . . . . . 216
Honigsteinsäure . . . . . —
Säurehydrate mit 10 Aeq. Sauerstoff . . . . . 217
Aepfelsäure . . . . . —
Säurehydrate mit 12 Aeq. Sauerstoff . . . . . 219
Weinsäure . . . . . —
Traubensäure . . . . . 223
Antiweinsäure . . . . . 224
Zersetzungsproducte der Weinsäure . . . . . 225
Nitroweinsäure . . . . . —
Chinasäure . . . . . 226
Zersetzungsproducte der Chinasäure . . . . . 227
Chinon . . . . . —
Hydrochinon . . . . . 228
Säurehydrate mit 14 Aeq. Sauerstoff . . . . . 229
Citronensäure . . . . . —
Mekonsäure . . . . . 233
Säurehydrate mit 16 Aeq. Sauerstoff . . . . . 234
Zuckersäure . . . . . —
Schleimsäure . . . . . 235
Brenzschleimsäure . . . . . —
Furfurol . . . . . 236
Doppelsäuren . . . . . —
Essigschwefelsäure (Sulfoessigsäure) . . . . . 238
Benzoëschwefelsäure (Sulfobenzoësäure) . . . . . —
Zimmtschwefelsäure (Sulfozimmtsäure) . . . . . 239
Bernsteinschwefelsäure (Sulfobernsteinsäure) . . . . —
Sulfophenylsäure (phenylschweflige Säure) . . . . 240
Phenylschwefelsäure . . . . . —
II. Alkohole und deren Verwandlungen . . . . . 242
Einatomige Alkohole . . . . . 245
Methylalkohol (Methyloxydhydrat) . . . . . 253
Methyläther (Methyloxyd) . . . . . —
Methyl . . . . . 254
Neutrale Methylätherarten . . . . . —
Methyläthersäuren . . . . . 256
Haloïdverbindungen des Methyls . . . . . 258
Schwefelverbindungen des Methyls . . . . . 259

Seite
Verwandlungen der Methylverbindungen . . . . . 260
Weitere Verbindungen des Typus $C_2H_4$ . . . . . 262
Sumpfgas (Methylwasserstoff) . . . . . 263
Chloroform . . . . . —
Zweifach-Chlorkohlenstoff . . . . . 264
Bromoform . . . . . 265
Jodoform . . . . . —
Trinitroform . . . . . —
Trichlornitroform (Chlorpikrin) . . . . . 266
Aethylalkohol (Aethyloxydhydrat) . . . . . 267
Aether (Aethyloxyd) . . . . . 271
Aethyl-Methyläther . . . . . 273
Aethyl . . . . . 274
Neutrale zusammengesetzte Aetherarten . . . . . 275
Aethersäuren . . . . . 282
Aethyldithionsäure (ätherschweflige Säure) . . . . . 283
Aetherphosphorsäuren . . . . . 284
Aetherweinsäure (Aethyloxydweinsäure) . . . . . 285
Aethersulfokohlensäure (Xanthogensäure) . . . . . 286
Haloïdverbindungen des Aethyls . . . . . —
Aethylchlorür . . . . . —
Aethylbromür . . . . . 287
Aethyljodür . . . . . —
Aethylcyanür . . . . . 288
Schwefelverbindungen des Aethyls . . . . . —
Schwefelcyanäthyl . . . . . —
Verwandlungen der Aethylverbindungen . . 290
Einwirkung des Chlors auf Aether . . . . . —
„ „ „ „ Aethylchlorür . . . . . 291
„ „ „ „ die zusammengesetzten Aetherarten . . . . . 293
„ „ „ „ Alkohol . . . . . 294
„ der concentrirten Schwefelsäure auf Alkohol . . . . . —
Propyl-Alkohol (Propyloxydhydrat) . . . . . 495
Butyl-Alkohol (Butyloxydhydrat) . . . . . —
Butyl (Tetryl) . . . . . 296
Butyläther-Schwefelsäure . . . . . —
Butyljodür . . . . . —
Amylalkohol (Amyloxydhydrat) . . . . . 297
Amyläther (Amyloxyd) . . . . . —
Amyl . . . . . 298
Amylwasserstoff . . . . . —
Verbindungen des Amyläthers . . . . . 299
Haloïdverbindungen des Amyls . . . . . 301
Schwefelverbindungen des Amyls . . . . . —

Seite
Capron-Alkohol (Hexylalkohol) . . . . . 302
Oenäthylalkohol . . . . . 303
Capryl-Alkohol (Octylalkohol) . . . . . 304
Cetyl-Alkohol (Cetyloxydhydrat) . . . . . —
Cerotyl-Alkohol . . . . . 306
Melissyl-Alkohol . . . . . —
Wachsarten . . . . . —
Alkohole der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_2$ . . . . . 307
Allyl-Alkohol (Acryl-Alkohol) . . . . . —
Allyljodür (Acryljodür) . . . . . 309
Allylsulfür (Knoblauchöl) . . . . . —
Allylsulfocyanür (Senföl) . . . . . 311
Alkohole der Reihe $C_{2n}H_{2n-6}O_2$ . . . . . 312
Benzoë-Alkohol (Benzyl-Alkohol) . . . . . —
Toluol . . . . . 314
Homologe des Toluols . . . . . 315
Xylol, Cumol, Cymol . . . . . —
Zimmt-Alkohol (Styryloxydhydrat) . . . . . 316
Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) . . . . . 317
Mehratomige Alkohole . . . . . —
Zweiatomige Alkohole . . . . . 318
Methylenverbindungen . . . . . 320
Aethylen (Elayl) . . . . . 322
Verbindungen des Aethylens mit Chlor, Brom und Jod . . . . . 324
Aethylencyanid . . . . . 327
Verwandlung der Halogenverbindungen des Aethylens in Sauerstoffverbindungen desselben . . . . 328
Aethylenalkohol (Aethylglycol, Aethyloxydhydrat) 329
Aethylenoxyd (Aethylenäther) . . . . . 330
Aetherartige Verbindungen des Aethylenoxyds . . 331
Acetal . . . . . 332
Zweifach-essigsaures Aethylenoxyd . . . . . 333
Einfach-essigsaures Aethylenoxyd . . . . . —
Butteressigsaures Aethylenoxyd . . . . . 334
Schwefelverbindungen des Aethylens . . . . . —
Aethersäuren des Aethylenalkohols . . . . . 336
Aethylenäther-Schwefelsäure (Sulfoglycolsäure) . . —
Isäthionsäure (äthylenätherschweflige Säure) . . . —
Disulfätholsäure . . . . . 337
Aethionsäure (äthylenätherschweflige Schwefelsäure) 338
Polyäthylenalkohole . . . . . 339
Propylen (Tritylen) . . . . . 340
Verbindungen des Propylens mit Chlor, Brom und Jod . . . . . —
Propylenalkohol (Propylenoxydhydrat) . . . . . 341
Butylen (Tetrylen) . . . . . 342

Seite
Butylenalkohol (Butylenoxydhydrat) . . . . . 342
Amylen . . . . . —
Amylenalkohol (Amylenoxydhydrat) . . . . . 343
Höhere Glieder der zweibasischen Alkoholradicale . 344
Acetylen . . . . . —
Dreiatomige Alkohole . . . . . 346
Glycerin . . . . . 348
Glycerin-Schwefelsäure . . . . . 350
Glycerin-Phosphorsäure . . . . . —
Neutrale Glycerinverbindungen (Glyceride) . . . . . 351
Chlorhydrine . . . . . —
Bromhydrine . . . . . 352
Acetine . . . . . —
Benzoycine . . . . . 353
Butyrine . . . . . —
Margarine . . . . . —
Stearine . . . . . 354
Oleïne . . . . . 355
Aethylhydrine . . . . . —
Glycidätherarten . . . . . 356
Schwefelhaltige Glycerylverbindungen . . . . . 357
Polyglycerylalkohole . . . . . 358
Natürliche Fette . . . . . —
Fette nicht trocknende Oele . . . . . 360
Trocknende Oele . . . . . 361
Metallverbindungen der Alkoholradicale . . 362
Zinkmethyl, Zinkäthyl und Zinkamyl . . . . 364
Natriumäthyl und Kaliumäthyl . . . . . 365
Arsenmethylverbindungen . . . . . —
Arsenmonomethylverbindungen . . . . . —
Arsenbimethyl- (Kakodyl-) Verbindungen . . . . . 366
Kakodyloxyd . . . . . 368
Kakodylsäure . . . . . 369
Schwefelkakodyl . . . . . 370
Arsentrimethyl . . . . . 371
Arsentetramethyl- (Arsenmethylium-) Verbindungen . —
Arsenäthylverbindungen . . . . . 372
Arsenbiäthyl (Aethylkakodyl) . . . . . —
Arsentriäthyl . . . . . 373
Arsenteträthyl- (Arsenäthylium-) Verbindungen . —
Antimon-Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen . . . . . 374
Antimontrimethyl (Stibmethyl) . . . . . —
Antimontetramethyl- (Stibmethylium-) Verbindungen 375
Antimontriäthyl (Stibäthyl) . . . . . 376
Antimonteträthyl (Stibäthylium) . . . . . 378
Antimontriamyl . . . . . —

Seite
Wismuthäthyl-Verbindungen . . . . . 379
Wismuthtriäthyl . . . . . —
Verbindungen des Zinns mit Methyl u. Aethyl 380
Zinnäthyl (Stannäthyl) und dessen Verbindungen . . . . . —
Zinnsesquiäthyl und dessen Verbindungen . . 382
Zinnbiäthyl . . . . . 384
Zinnmethylverbindungen . . . . . —
Zinntrimethyläthyl . . . . . 385
Bleiäthylverbindungen . . . . . —
Telluräthyl . . . . . 386
Verbindungen des Quecksilbers mit Alkoholradicalen . . . . . 387
Bortriäthyl . . . . . 389

III. Organische Basen . . . . . 391

Constitution der organischen Basen . . . . . 395
Ammoniumbasen . . . . . 398
Charakteristik obiger Classen . . . . . 400
Sauerstoff- und schwefelfreie Basen . . . . . 403
Basen der Reihe $C_{2n}H_{2n+3}N$ . . . . . —
a. Primäre Aminbasen (Amidbasen) . . . . . 406
Methylamin . . . . . —
Aethylamin . . . . . 408
Amylamin . . . . . —
Propylamin . . . . . 409
Bytylamin . . . . . —
b. Secundäre Aminbasen (Imidbasen) . . . . . 410
Dimethylamin . . . . . —
Diäthylamin . . . . . 411
Diamylamin . . . . . —
c. Tertiäre Aminbasen (Nitrilbasen) . . . . . —
Trimethylamin . . . . . —
Triäthylamin . . . . . 412
Methyläthylamylamin . . . . . —
d. Ammoniumbasen . . . . . —
Teträthylammoniumverbindungen . . . . . 413
Basen der Reihe $C_{2n}H_{2n-5}N$ . . . . . 414
Picolinreihe . . . . . —
Anilinreihe (Primäre Aminbasen) Anilin . . . . . 416
Substitutionsproducte des Anilins . . . . . 418
Chloranilin . . . . . 419
Bromanilin . . . . . —
Jodanilin . . . . . 420
Nitranilin (Paranitranilin) . . . . . —
Cyananilin . . . . . 421

Seite
Imidbasen des Anilins . . . . . 422
Nitrilbasen des Anilins . . . . . 423
Ammoniumbasen des Anilins . . . . . —
Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat . . . —
Weitere Verwandlungen des Anilins; Cyanilid . . 424
Melanilin . . . . . —
Cyanotriphenyldiamin . . . . . 425
Formonyldiphenyldiamin . . . . . 426
Azodianilin . . . . . —
Anilinfarbstoffe . . . . . 427
Toluidin . . . . . 428
Cumidin . . . . . 429
Phenylendiamin . . . . . —
Benzidin . . . . . 430
Naphtalidin (Naphtylamin) . . . . . 431
Naphtidin (Azonaphtylamin) . . . . . —
Chinolin (Leucolin) . . . . . 432
Coniin . . . . . —
Nicotin . . . . . 434
Amarin . . . . . —
Aethylenamine . . . . . 435
Aethylenoxydammoniake . . . . . 436
Melamin . . . . . 437
Ammelin . . . . . 438
Ammelid . . . . . 439
Cyanäthin . . . . . —
Pyrrol . . . . . —
Sauerstoffhaltige Basen . . . . . 440
Alkaloïde des Opiums . . . . . 441
Morphin . . . . . —
Codeïn . . . . . 442
Narcotin . . . . . 443
Alkaloïde der Chinarinde . . . . . 445
Chinin . . . . . —
Cinchonin . . . . . 447
Chinidin und Cinchonidin . . . . . 448
Alkaloïde der Strychnosarten . . . . . —
Strychnin . . . . . 449
Brucin . . . . . —
Alkaloïde der Harmalasamen . . . . . 450
Einzeln stehende Basen . . . . . 452
Atropin . . . . . —
Veratrin . . . . . —
Berberin . . . . . —
Piperin . . . . . 453
Guanin . . . . . 455
Guanidin . . . . . 456
Sarkin (Hypoxanthin) . . . . . 457

Seite
Xanthin, Theobromin, Caffeïn (Theïn) . . . . . 458
Xanthin . . . . . 459
Theobromin . . . . . 460
Caffeïn . . . . . 461
Kreatin und Kreatinin . . . . . 462
Sarkosin . . . . . 464
Methyluramin . . . . . 465
Methylparabansäure . . . . . —
Glycocyamin . . . . . 466
Alanine . . . . . 467
Glycocoll . . . . . 468
Alanin . . . . . 471
Leucin . . . . . 472
Sogenannte Amidosäuren . . . . . 473
Aethylenoxydamine . . . . . 475
Tyrosin . . . . . 477
Harnstoff . . . . . 479
Zusammengesetzte Harnstoffe . . . . . 483
Phenylharnstoff (Anilinharnstoff) . . . . . 486
Diphenylharnstoff (Flavin) . . . . . 487
Diallylharnstoff (Sinapolin) . . . . . —
Furfurin . . . . . 488
Schwefelhaltige Basen . . . . . —
Thiosinnamin . . . . . —
Thialdin . . . . . 489
Carbothialdin . . . . . —
Cystin . . . . . 490
Phosphorhaltige Basen . . . . . —
Trimethylphosphin . . . . . 491
Triäthylphosphin . . . . . —
Phosphorhaltige Ammoniumbasen . . . . . 493

IV. Amidartige Verbindungen . . . . . 496

Amide, Imide, Amidsäuren, Hydramide . . . 497
Neutrale Amide . . . . . 498
Saure Amide (Amidsäuren) . . . . . 499
Bildungsweise der Amide und Aminsäuren . . 501
Verbindungen und Verwandlungen der Amine . . 502
Monamide . . . . . 503
Cyanamid . . . . . —
Acetamid . . . . . 504
Aethylacetamid . . . . . 505
Phenylacetamid . . . . . 506
Butyramid . . . . . —
Margaramid . . . . . —
Benzamid . . . . . —

Seite
Sulfophenylamid . . . . . 507
Sulfophenylamidylchlorür . . . . . 508
Diamide . . . . . —
Carbamid . . . . . —
Oxamid . . . . . —
Succinamid . . . . . 509
Sulfobenzamid . . . . . 510
Triamide . . . . . —
Citramid, Triphenylcitramid . . . . . 511
Aminsäuren (Amidsäuren) . . . . . —
Oxaminsäure . . . . . 512
Carbaminsäure . . . . . 513
Succinaminsäure . . . . . 514
Salicylaminsäure (Salicylamid) . . . . . 515
Glycolamid . . . . . —
Lactamid . . . . . 516
Tartramid . . . . . 517
Tartraminsäure . . . . . —
Amidverbindungen der Aepfelsäure . . . . . 518
Malamid . . . . . —
Asparagin . . . . . —
Malaminsäure . . . . . 519
Asparaginsäure . . . . . —
Hippursäure . . . . . 520
Hydramide . . . . . 522
Hydrobenzamid . . . . . —
Hydrosalicylamid (Salicylimid) . . . . . 523
Furfuramid . . . . . 524

V. Pectinstoffe . . . . . 525

VI. Kohlenhydrate . . . . . 528

Rohrzucker . . . . . 529
Traubenzucker . . . . . 531
Fruchtzucker (Glucose) . . . . . 534
Milchzucker (Lactin) . . . . . —
Weitere Zuckerarten . . . . . 536
Glycogen . . . . . 537
Stärkmehl . . . . . 538
Stärkmehlartige Stoffe . . . . . 541
Gummi . . . . . 542
Dextrin . . . . . 544
Pflanzenfaser (Cellulose) . . . . . 545
Gährungsunfähige sogenannte Zuckerarten . 547
Sorbin . . . . . 548
Inosit . . . . . —
Mannit . . . . . 549

Seite
Dulcit . . . . . 551
Quercit . . . . . 552
Pinit . . . . . —

VII. Glucoside. (Mit Zucker gepaarte Stoffe) . . . . . 553

Künstlich dargestellte Glucoside . . . . . 554
In der Natur vorkommende Glucoside . . . . . 556
Salicin . . . . . —
Populin . . . . . 557
Arbutin . . . . . 558
Phloridzin . . . . . —
Aesculin . . . . . 560
Quercitrin . . . . . —
Convolvulin (Rhodeoretin) . . . . . 562
Jalappin . . . . . 563
Amygdalin . . . . . 564
Solanin . . . . . 565
Myronsäure . . . . . 566
Saponin . . . . . 567
Glycyrrhizin . . . . . 568
Apiin . . . . . 569
Gerbstoffe oder Gerbsäuren . . . . . —
Galläpfel-Gerbsäure . . . . . 570
Moringerbsäure . . . . . 574
Wenig bekannte Gerbsäuren . . . . . 575
Chinagerbsäure . . . . . —
Kaffeegerbsäure . . . . . —
Kinogerbsäure und Catechugerbsäure . . . . . —
Catechusäuren . . . . . 576

VIII. Chromogene und Farbstoffe . . . . . 579

Flechtenstoffe . . . . . 580
Alphaorsellsäure . . . . . 581
Erythrinsäure . . . . . 582
Evernsäure . . . . . 583
Orcin . . . . . 584
Orseille und Lackmus . . . . . —
Usninsäure . . . . . 585
Vulpinsäure . . . . . 586
Chrysophansäure . . . . . —
Farbstoffe des Krapps . . . . . 587
Ruberythrinsäure . . . . . —
Alizarin . . . . . 588
Purpurin . . . . . —
Weitere Farbstoffe . . . . . 590
Hämatoxylin . . . . . —

Seite
Gentianin . . . . . 590
Santalin (Santalsäure) . . . . . 591
Euxanthin . . . . . —
Carthamin . . . . . 592
Carminsäure . . . . . —
Indigo . . . . . 593
Indigblau . . . . . 595
Indigo-Schwefelsäuren . . . . . 596
Indigweiss . . . . . 597
Isatin . . . . . 598
Isatinschwefelsäure . . . . . 600
Weitere Verwandlungen des Indigblaues . . . . 602
Chlorophyll oder Blattgrün . . . . . 603

IX. Indifferente krystallisirbare Stoffe . . . . . 604

Athamanthin . . . . . —
Peucedanin (Imperatorin) . . . . . 605
Pikrotoxin . . . . . —
Antiarin . . . . . —
Cantharidin . . . . . 606
Aloïn . . . . . —
Olivil . . . . . 607
Columbin . . . . . —
Santonin . . . . . —

X. Aetherische Oele . . . . . 609

1. Kohlenwasserstoffe . . . . . 610
Camphene . . . . . 611
Terpentinöl . . . . . —
Terpin . . . . . 612
Terpecamphen und Austracamphen . . . . . 614
Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl . . 616
Citren oder Citronenöl . . . . . 617
Andere Kohlenwasserstoffe . . . . . 618
Rosenöl . . . . . —
Steinöl . . . . . —
Naphtalin . . . . . 619
Anthracen . . . . . 625
2. Sauerstoffhaltige ätherische Oele . . . . . 626
Gewöhnlicher Campher . . . . . 627
Borneocampher (Camphol) . . . . . 629
Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl . . . . . 630
Cumarin . . . . . —
Römisch-Kümmelöl . . . . . 631
Römisch-Camillenöl . . . . . 632
Thymian-Oel . . . . . —
Nelkenöl . . . . . 633

Seite
3. Schwefelhaltige ätherische Oele . . . . . 634

XI. Harze, Balsame . . . . . 635

Terpentin . . . . . 636
Copaivaharz . . . . . 638
Perubalsam . . . . . —
Storax . . . . . 639
Tolubalsam . . . . . —
Benzoëharz . . . . . —
Guajacharz . . . . . 640
Copal, Elemiharz . . . . . 642
Gummilack . . . . . 643
Asa foetida . . . . . —
Kautschuk, Gutta-Percha . . . . . 644
Fossile Harze . . . . . 645

XII. Thierstoffe . . . . . 648

Harnsäure und Zersetzungsproducte derselben . . . . . —
Harnsäure . . . . . 649
Verwandlungen der Harnsäure . . . . . 650
Alloxan . . . . . 651
Dialursäure . . . . . 653
Alloxantin . . . . . 654
Murexid . . . . . —
Parabansäure . . . . . 655
Allantoïn . . . . . 657

Gallenstoffe . . . . . 658
Cholsäure und Choleïnsäure, Taurin . . . . . —
Hyocholsäure und Hyocholeïnsäure . . . . . 662
Lithofellinsäure . . . . . 663
Oxydationsproducte der Gallensäuren mit Salpetersäure . . . . . 664
Cholesterin . . . . . 665
Cholin . . . . . 666
Gallenfarbstoffe . . . . . 667

Leimgebende Stoffe . . . . . 668
Knochenleim (Glutin) . . . . . —
Chondrin (Knorpelleim) . . . . . 670

Eiweissartige Stoffe (Proteïnstoffe) . . . . . 671
1. Albumin und verwandte Stoffe . . . . . 673
Albumin der Eier (Eiweiss) . . . . . —
Albumin des Blutes . . . . . 675
Albumin des Eigelbs (Vitellin) . . . . . —
Globulin (Krystallin) . . . . . 676
Hämatokrystallin . . . . . 677
Blutfarbstoff (Hämatin) . . . . . 678

Seite
2. Fibrin und ähnliche Stoffe . . . . . 680
Fibrin des Blutes (Blutfaserstoff) . . . . . —
Fleischfibrin (Syntonin) . . . . . 682
Inosinsäure . . . . . 683
3. Caseïn . . . . . —
Milch der Säugethiere . . . . . 685
Eiweissartige Pflanzenstoffe . . . . . 686
Pflanzenalbumin . . . . . —
Pflanzenfibrin . . . . . 687
Pflanzenleim (Gliadin) . . . . . —
Pflanzencaseïn (Legumin) . . . . . —
Zersetzungen der eiweissartigen Stoffe . . . . . 688
Emulsin, Diastase, Hefe . . . . . 691
Isolirt stehende Thierstoffe . . . . . 697
Cerebrin (Cerebrinsäure) . . . . . —
Horn, Haare, Epidermis . . . . . —
Sericin . . . . . 698
Chitin . . . . . 699
Schleimstoff . . . . . —

# Einleitung.

1. **Unterscheidung der organischen von der unorganischen Chemie.** Als organische Chemie hat man zuerst die Chemie der dem Pflanzen- und Thierreich eigenthümlichen Stoffe von der Mineralchemie unterschieden; sowie aber aus den in der Natur vorkommenden Mineralien eine unendliche Anzahl neuer Verbindungen sich darstellen lässt, kann man auch aus den organischen Stoffen unzählige weitere Producte erhalten, welche in ihrem Wesen mit den ursprünglichen Körpern mehr oder weniger Aehnlichkeit zeigen. Mit diesen Producten der Verwandlung organischer Körper beschäftigt sich die organische Chemie gleichfalls.

Es ist in der Natur begründet, dass von den höchst zusammengesetzten Thier- und Pflanzenstoffen bis zu den einfachsten unorganischen Stoffen eine ununterbrochene Stufenleiter sich in der Art herstellen lässt, dass jedes Glied dem vorhergehenden und dem folgenden in manchen Beziehungen ähnlich ist. Ein bestimmter Gegensatz zwischen organischen und unorganischen Verbindungen besteht daher nicht, und es bleibt somit die Bestimmung der Grenze zwischen der organischen und unorganischen Chemie der Willkür des Chemikers überlassen.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff unter ihren Bestandtheilen; man könnte deshalb die organische Chemie als Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs bezeichnen, wenn nicht einige derselben (z. B. die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen) mit den eigentlichen orga-

nischen Verbindungen gar keine Aehnlichkeit und keine Beziehungen zeigten.

In den organischen Verbindungen ist der Kohlenstoff nicht unmittelbar mit allen übrigen Elementen vereinigt; er lässt sich nicht durch andere Elemente ersetzen, und auch nicht durch doppelte Zersetzung ausscheiden. Während man z. B. in den Metallsalzen durch andere Metalle, oder durch den elektrischen Strom, das Metall aus der Verbindung abscheiden kann; während man z. B. meistens aus den Schwefelmetallen durch Chlorwasserstoffsäure den Schwefel in die Wasserstoffverbindung überführen kann, lassen sich ähnliche Umsetzungen mit dem Kohlenstoff der organischen Verbindungen nicht ausführen. Dagegen gelingt es leicht, den Kohlenstoff nebst einem Theil der übrigen Elemente aus einer organischen Verbindung in eine andere überzuführen. Solche innigere Verbindungen des Kohlenstoffs, welche sich durch doppelte Zersetzung oder durch Vertretung auswechseln lassen, bezeichnet man als organische Radicale, und man hat die organische Chemie hiernach als Chemie der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale bezeichnet.

2. Die organischen Radicale entsprechen in ihren Verbindungsverhältnissen den Elementen (einfache Radicale) der unorganischen Verbindungen, wie wir an folgendem Beispiel zeigen wollen, wobei wir die in der unorganischen Chemie gebräuchliche Ausdrucksweise zu Grunde legen.

Das einfache Radical Kalium (K) vereinigt sich mit Sauerstoff (O) zu Kali (KO), mit Chlor, Jod u. s. w. zu Chlorkalium (KCl), Jodkalium (KJ) u. s. w., mit Schwefel zu Einfach-Schwefelkalium (KS), Zweifach-Schwefelkalium ($KS_2$) u. s. w. Diese Verbindungen besitzen das Vermögen, sich wieder mit anderen zusammengesetzten Stoffen zu vereinigen, wodurch Verbindungen höherer Ordnung entstehen. Das Kali verbindet sich mit Wasser zu Kalihydrat (KO . HO), mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali ($KO . SO_3$), mit Salpetersäure zu salpetersaurem Kali; das Schwefelkalium bildet mit der Schwefelwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KS . HS) u. s. w. Unter den organischen Verbindungen wiederholen sich ganz dieselben Verhältnisse. Es giebt ein organisches Radical $C_4H_5$, Aethyl genannt, welches wir durch das Zeichen Ae = $C_4H_5$ darstellen wollen, und dessen Verbindungen denen des Kaliums entsprechen. In folgender Tabelle stellen wir einige der correspondirenden Verbindungen beider Radicale neben einander.

| | |
|---|---|
| KO Kali, | AeO Aethyloxyd (Aether), |
| KCl Chlorkalium, | AeCl Chloräthyl, |
| KJ Jodkalium, | AeJ Jodäthyl, |
| KS Einfach-Schwefelkalium, | AeS Einfach-Schwefeläthyl, |
| $KS_2$ Zweifach-Schwefelkalium, | $AeS_2$ Zweifach-Schwefeläthyl, |
| KO.HO Kalihydrat, | AeO.HO Aethyloxydhydrat, |
| $KO.NO_5$ salpetersaures Kali, | $AeO.NO_5$ salpetersaures Aethyloxyd, |
| $KO.SO_3$ schwefelsaures Kali, | $AeO.SO_3$ schwefelsaures Aethyloxyd, |
| KS.HS Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, | AeS.HS Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl, |
| $KH_2N$ Kaliumamid u. s. w. | $AeH_2N$ Aethylamid u. s. w. |

Die zusammengesetzten Radicale sind jedoch keineswegs nur den organischen Verbindungen eigen, sondern auch in den unorganischen Verbindungen hat man oft solche anzunehmen. Dem Kalium entspricht z. B. das Ammonium, $NH_4$, in den meisten Verbindungen noch mehr, als das oben angeführte Aethyl.

## Bestandtheile der organischen Stoffe.

3. Die organischen Stoffe enthalten, wie angeführt, sämmtlich Kohlenstoff; die meisten auch Wasserstoff, sehr viele ausserdem Sauerstoff. Nur eine kleine Anzahl organischer Körper enthält neben Kohlenstoff nur Stickstoff, weit mehrere dazu noch Wasserstoff, oder Wasserstoff und Sauerstoff. Viele Stoffe des Thier- und Pflanzenreichs bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; in die organische Verbindung kann der Chemiker ausserdem Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Zink, Wismuth, Quecksilber u. s. w. eintreten machen, und es steht zu erwarten, dass alle Elemente als Bestandtheile der organischen Verbindungen eingeführt werden können.

Die gewöhnlichen organischen Stoffe sind also in folgender Weise zusammengesetzt:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff<br>Wasserstoff | Kohlenstoff<br>Sauerstoff | Kohlenstoff<br>Stickstoff |
| Kohlenstoff<br>Wasserstoff<br>Sauerstoff | Kohlenstoff<br>Sauerstoff<br>Stickstoff | Kohlenstoff<br>Stickstoff<br>Wasserstoff |
| Kohlenstoff<br>Wasserstoff<br>Stickstoff<br>Sauerstoff | Kohlenstoff<br>Wasserstoff<br>Stickstoff<br>Sauerstoff<br>Schwefel | |

## Organische Elementaranalyse.

4. Die Ermittelung der Zusammensetzung der organischen Körper ist eine der wesentlichsten Bedingungen zur genauen Kenntniss derselben, und erst seitdem man derselben einen grösseren Werth beilegte und gute Methoden kennen lernte, hat die organische Chemie rasche Fortschritte gemacht. Bevor man zur Bestimmung des Mengenverhältnisses schreitet, in welchem irgend ein Element in einer Verbindung enthalten ist, muss man wissen, welche verschiedene Elemente in dem organischen Körper enthalten sind, da die Methode der Analyse, je nach den vorhandenen Elementen, oft eine Abänderung erleiden muss. Das Erste, worauf man bei der Bestimmung der Zusammensetzung sein Augenmerk richten muss, ist daher die Aufsuchung der vorhandenen Elemente, oder die qualitative Analyse. Bei den in der Natur vorkommenden Stoffen hat man auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, sowie auf die beim Verbrennen zurückbleibenden Mineralbestandtheile (Asche) zu prüfen, und bei den künstlich dargestellten Stoffen ausserdem auf das Vorhandensein von Chlor, Brom, Jod, Selen etc. Rücksicht zu nehmen. Wir wollen in dem Folgenden die Prüfung auf das Vorhandensein dieser Stoffe näher beschreiben.

### Prüfung auf Kohlenstoff.

5. Alle organischen Körper geben beim Verbrennen mit Sauerstoff Kohlensäure; mischt man daher solche mit Kupferoxyd und erhitzt sie zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche leicht daran erkannt wird, dass sie, in Kalk-

wasser geleitet, einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk bewirkt.

### Prüfung auf Wasserstoff.

6. Ein Gehalt an Wasserstoff giebt sich stets dadurch zu erkennen, dass die trockne organische Substanz beim Verbrennen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt. Oft entwickelt sich schon beim Glühen des organischen Stoffes für sich Wasser.

### Prüfung auf Stickstoff.

7. Die meisten stickstoffhaltigen organischen Stoffe entwickeln beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre einen Geruch nach verbrannten Federn; die hierbei entweichenden Dämpfe enthalten Ammoniak, dessen Gegenwart man leicht daran erkennt, dass ein mit Lackmus gefärbtes, durch Säuren geröthetes feuchtes Papier beim Einbringen in den beim Erhitzen entweichenden Dampf wieder blau gefärbt wird. Nähert man der Glasröhre, in welcher das Erhitzen stattfand, einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, so entstehen Nebel von Salmiak.

Besser noch verfährt man bei der Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff in der Weise, dass man die organische Substanz nicht für sich, sondern gemengt mit Kali- oder Kalkhydrat erhitzt. Manche stickstoffhaltige organische Substanzen entwickeln nämlich beim Glühen für sich neben Ammoniak auch flüchtige Säuren, welche sich mit dem Ammoniak verbinden und die Reaction desselben auf Lackmus oder Chlorwasserstoffsäure aufheben. Beim Erhitzen mit Kali- oder Kalkhydrat werden die flüchtigen Säuren zurückgehalten, in stärkerer Hitze oft völlig zerstört, und das Ammoniak entweicht im freien Zustande, so dass es sich leicht erkennen lässt.

Einen kleinen Gehalt an Stickstoff erkennt man am leichtesten in folgender Weise. Man mischt den organischen Stoff mit ein wenig Kalium und erhitzt in einem Proberöhrchen, wobei gewöhnlich eine schwache Verpuffung eintritt. Die geglühte Masse behandelt man mit Wasser, kocht die Lösung mit etwas Eisenvitriol und macht sie hierauf mit Schwefelsäure schwach sauer. Das Kalium bildet mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen immer Cyankalium, und dieses verwandelt

sich mit der Eisenoxydullösung in Ferrocyankalium, das mit dem stets gebildeten Eisenoxyd in saurer Lösung Berlinerblau abscheidet. Ein blauer Niederschlag, der hierbei entsteht, zeigt daher die Gegenwart von Stickstoff in der geprüften Substanz an.

### Prüfung auf Schwefel.

8. Das sicherste Mittel, um einen Gehalt an Schwefel in einer organischen Substanz nachzuweisen, ist die Verbrennung derselben mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter, wobei der Schwefel auf Kosten des Sauerstoffs im Salpeter vollständig in Schwefelsäure übergeht. Löst man daher die durch Glühen weiss gewordene Mischung im Wasser auf, macht sie durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure sauer und setzt Chlorbarium zu, so entsteht ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, im Falle die untersuchte Substanz Schwefel enthielt.

Viele schwefelhaltige Stoffe (aber nicht alle) geben schon beim Erhitzen mit etwas Kalihydrat auf einem Silberblech (wozu man eine blanke Silbermünze nehmen kann) durch Bildung von schwarzem Schwefelsilber einen Gehalt an Schwefel zu erkennen.

### Prüfung auf Phosphor.

9. Beim Verbrennen phosphorhaltiger organischer Substanzen mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter geht der Phosphor in Phosphorsäure über, die mit dem Kali in Verbindung tritt. Löst man die geglühte Masse in Wasser auf, neutralisirt sie mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt sie hierauf mit überschüssigem Ammoniak und einer mit so viel Salmiak gemischten Lösung von schwefelsaurer Magnesia, dass letztere durch Ammoniak nicht getrübt wird, so giebt sich die Gegenwart von Phosphorsäure durch einen weissen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia zu erkennen.

### Prüfung auf Chlor, Brom, Jod.

10. Die chlorhaltigen organischen Substanzen, in ihren Lösungen mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, geben in der Regel keinen Niederschlag von Chlorsilber. In ähnlicher Weise verhalten sich meistens die brom- oder jodhaltigen Stoffe. Um eine organische Substanz auf einen Gehalt an diesen Elemen-

ten zu prüfen, glüht man dieselbe mit Kalk (wobei Chlor-, Brom- oder Jodcalcium entsteht), löst die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure auf und versetzt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd. Ein Gehalt an Chlor, Brom oder Jod giebt sich durch einen käsigen Niederschlag zu erkennen, und man kann nun auf die gewöhnliche Weise leicht sehen, welcher von diesen Stoffen in dem Niederschlage enthalten ist.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Prüfung auf andere Elemente. Im Allgemeinen zerstört man die organische Verbindung und untersucht die dabei entstehenden unorganischen Producte. Einen Gehalt an Sauerstoff kann man nicht immer unmittelbar auffinden, und es bedarf oft der quantitativen Analyse, um das Vorhandensein desselben zu erkennen.

## Quantitative Elementaranalyse.

### Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

11. Die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, welche in einer organischen Substanz enthalten ist, wird immer gleichzeitig und in einer Operation bestimmt. Man verbrennt eine abgewogene Menge der organischen Substanz, verwandelt hierdurch den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser, und fängt beide, ohne etwas davon zu verlieren, in Apparaten auf, deren Gewicht bekannt ist, so dass durch die Gewichtszunahme die Menge der entstandenen Kohlensäure und des Wassers gefunden wird.

Als Verbrennungsmittel wendet man gewöhnlich Kupferoxyd an, welches man am besten durch Glühen aus salpetersaurem Kupferoxyd darstellt. Das Kupferoxyd giebt seinen Sauerstoff beim Glühen an die organische Substanz ab, und wird zu metallischem Kupfer reducirt. Da es leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so muss es vor jeder Operation von Neuem ausgeglüht, und noch heiss in eine weite Glasröhre eingefüllt werden, die man hierauf mit einem Kork verschliesst. Man lässt es darin soweit erkalten, dass es mit der organischen Substanz, ohne diese zu verändern, gemischt werden kann.

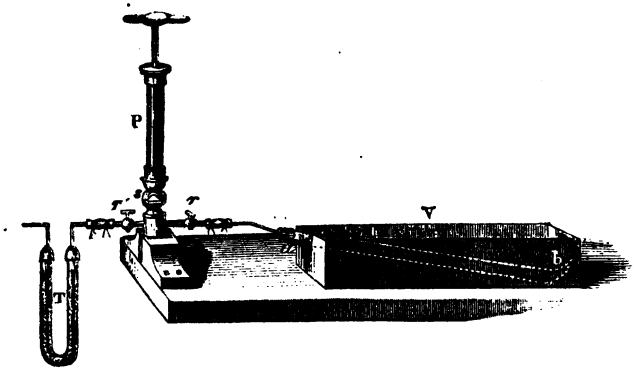
Die zur Analyse bestimmte organische Substanz, welche vorher fein gepulvert sein muss, wird genau abgewogen (gewöhnlich nimmt man 300 bis 500 Milligramme), in einem lauwarmen Porzellanmörser mit dem Kupferoxyd innig gemischt

und in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas eingefüllt. Diese Verbrennungsröhre (Fig. 1) ist vor der Glasbläserlampe am einen Ende in eine Spitze ausgezogen, hierauf gerei-

Fig. 1.

nigt und getrocknet worden. Das Ende bis *c* füllt man mit reinem Kupferoxyd an, hierauf folgt bis *b* die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd, und von da bis *a* das zum Ausspülen des Mörsers verwendete Kupferoxyd, und endlich füllt man die Röhre bis 1 Zoll vom Ende mit reinem Kupferoxyd an. Durch vorsichtiges Aufklopfen bewirkt man, dass der ganzen Länge der Röhre nach sich oben ein Canal bildet, durch welchen die Verbrennungsproducte entweichen können. Da während des Mischens im Mörser das Kupferoxyd und die organische Substanz aus der Luft Feuchtigkeit anziehen konnten, so muss man zur genauen Bestimmung des Wasserstoffs die aufgenommene Feuchtigkeit wieder entfernen. Man bringt daher die Verbrennungsröhre *a b* (Fig. 2) in Verbindung mit einer Handluftpumpe *P*, an deren andere Oeffnung eine mit

Fig. 2.




Chlorcalcium gefüllte Röhre *T* angebracht ist. Um die Röhre zu erwärmen, umgiebt man sie mit warmem Sand, oder man legt sie in einen Kasten von Weissblech, den man mit heissem

Wasser anfüllt. Pumpt man die Röhre mittelst der Handluftpumpe wiederholt aus, und lässt jedesmal wieder Luft durch den Hahn $r'$ eintreten, so entfernt man rasch alle hygroskopische Feuchtigkeit. Die so vorbereitete Röhre wird in einen langen, aus Eisenblech verfertigten Verbrennungsofen (Fig. 3) gelegt,

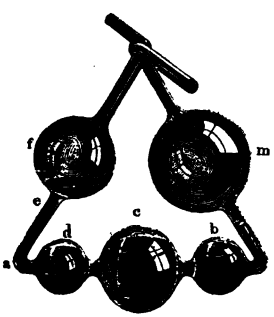
Fig. 3.

und mittelst eines wohlgetrockneten Korks mit dem zur Aufnahme des Wassers bestimmten Chlorcalciumrohre luftdicht verbunden. Dieser Apparat besteht aus einer mit Chlorcalciumstücken gefüllten Glasröhre von untenstehender Form (Fig. 4), welche bei $f$ mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen die Glasröhre $g$ geht. Der Kork wird hierauf bei $f$ mit Siegellack

Fig. 4.

überzogen. Das Chlorcalciumrohr wird vor dem Versuch gewogen; das bei dem Verbrennen des organischen Stoffs gebildete Wasser scheidet sich zum Theil zwischen $a$ und $b$ tropfbarflüssig ab, und der übrige Theil wird von dem Chlorcalcium aufgenommen, so dass sämmtliches Wasser in der Röhre zurückbleibt und die durchstreichenden Gase vollkommen getrocknet austreten. Nach beendigter Verbrennung wird das Chlorcalciumrohr abermals gewogen; die Gewichtszunahme desselben drückt die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers aus.

Fig. 5.

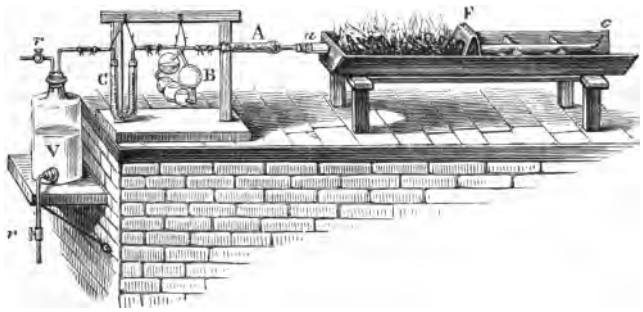



Die bei der Verbrennung der organischen Substanz mit Kupferoxyd gebildete Kohlensäure geht durch das Chlorcalciumrohr und wird von Kalilauge (von 1,27 specif. Gewicht) in einem Liebig'schen Kaliapparat (Fig. 5) aufgenommen. Dieser Apparat ist durch ein Kautschukrohr mit der Chlorcalciumröhre verbunden. Das Gas

tritt zuerst in die Kugel *m* ein und verdrängt daraus die Kalilauge, geht hierauf in einzelnen Blasen durch die Kugeln *b*, *c*, *d*, und ist dabei genöthigt, längere Zeit mit der Kalilauge in Berührung zu bleiben, so dass sämmtliche Kohlensäure entzogen wird, und nur Stickstoff und Sauerstoff treten durch die Röhre *e* in die Kugel *f* und hieraus in die Luft.

Hat man diese Apparate vorgerichtet und in der in Fig. 6 dargestellten Weise verbunden, so kann man noch eine mit

Fig. 6.




Kalihydrat gefüllte Röhre *C* anbringen und hiermit einen Aspirator *V* verbinden; am einfachsten ist es, diese Apparate wegzulassen. Den vorderen Theil der Verbrennungsröhre umgiebt man hierauf mit glühenden Kohlen, schützt dabei die hinteren Theile vor der Wirkung der Hitze durch einen Schirm *F*, und rückt denselben, wenn das Kupferoxyd vorn glüht, allmälig nach hinten, so dass auch die Mischung der organischen Substanz mit dem Kupferoxyd zum Glühen kommt und verbrennt. Das Wasser verdichtet sich in dem Chlorcalciumrohre *A*, die Kohlensäure in dem Kaliapparat *B*, und wenn zuletzt die ganze Röhre rothglüht und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Man bricht hierauf die Spitze der Röhre bei *c* ab, entfernt die Kohlen von dem Ende der Röhre und saugt langsam Luft ein, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate zu leiten, worauf der Apparat auseinandergenommen und die Wägung ausgeführt wird.

Man verbindet zuweilen den Kaliapparat *B* noch mit einer U-förmigen Röhre *C* und einem Aspirator *V*. Die Röhre *C* ist

mit Stücken von Kalihydrat gefüllt, welche die geringe Menge von Wasserdampf aufnehmen, die in der aus *B* entweichenden Luft enthalten ist. Sie wird daher mit dem Kaliapparat *B* zusammen gewogen. Der mit Wasser gefüllte Aspirator *V* erleichtert das Durchsaugen von Luft zu Ende des Versuchs. Während der Verbrennung ist der obere Hahn *r* geöffnet, so dass die Luft durch ihn entweichen kann. Nach der Verbrennung schliesst man *r* und öffnet den unteren Hahn *r'*, so dass Wasser ausfliesst, welches durch Luft ersetzt wird, die bei *c* eindringt und den ganzen Apparat durchströmt.

Da die Zusammensetzung der Kohlensäure bekannt ist (sie enthält 27,27 Proc. Kohlenstoff) und ebenso die des Wassers (es enthält 11,11 Proc. Wasserstoff), so lässt sich aus dem Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers leicht die Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen, welche in der zur Analyse verwendeten Menge der organischen Substanz enthalten ist.

12. Um in demselben Apparat flüchtige Flüssigkeiten zu analysiren, bringt man sie in vorher gewogene Glaskügelchen (Fig. 7), deren Spitze man hierauf zuschmilzt, worauf man durch abermalige Wägung die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Man füllt die Verbrennungsröhre etwa zum vierten Theil mit Kupferoxyd an, bringt das Kügelchen ein, nachdem man vorher die Spitze abgebrochen hat, und füllt endlich die ganze Röhre mit frisch ausgeglühtem, in einer verschlossenen Röhre erkaltetem Kupferoxyd an. Der Apparat wird wieder wie oben (Fig. 6) zusammengestellt, und nachdem die Röhre vorn zum Glühen erhitzt ist, erwärmt man auch den Theil der Röhre, welcher das mit Flüssigkeit gefüllte Kügelchen enthält, so dass die Dämpfe der Flüssigkeit langsam über das glühende Kupferoxyd streichen und zu Kohlensäure und Wasser verbrennen.

Fig. 7.

Nicht flüchtige Flüssigkeiten, Fette und dergl., bringt man in einem nachenförmigen Glasgefäss in die Verbrennungsröhre, vertheilt die Flüssigkeit längs der Wand der Röhre und füllt diese hierauf mit Kupferoxyd an.

13. Das oben beschriebene Verfahren lässt sich bei der Analyse der meisten organischen Stoffe anwenden, doch ist man in manchen Fällen genöthigt, einige Aenderungen eintreten zu lassen. Es giebt einige organische Substanzen, welche mit Kupferoxyd nur schwierig vollständig verbrennen, weil sie nicht

innig mit demselben sich mischen lassen, oder beim Erhitzen viel Kohle abscheiden, die nicht mit einer zur Verbrennung genügenden Menge von Kupferoxyd in unmittelbare Berührung kommt. Solche schwer verbrennliche Stoffe verbrennt man gewöhnlich mit chromsaurem Bleioxyd. Der durch Fällen von saurem chromsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd erhaltene Niederschlag wird gut ausgewaschen, getrocknet und in der Glühhitze geschmolzen. Man pulvert das chromsaure Bleioxyd, erhitzt es unmittelbar vor dem Gebrauch in einer Porzellanschale über der Spirituslampe und mischt es wie das Kupferoxyd mit der organischen Substanz. Es enthält im gleichen Volum mehr Sauerstoff als das Kupferoxyd, schmilzt beim Erhitzen und entwickelt in starker Glühhitze Sauerstoffgas, wodurch alle abgeschiedene Kohle verbrennt. Das chromsaure Bleioxyd verwandelt sich beim Glühen mit Kohle in Chromoxyd und metallisches Blei.

Häufig bringt man auch in das zugeschmolzene Ende der Verbrennungsröhre etwas chlorsaures Kali, welches zuletzt erhitzt wird und dabei Sauerstoff entwickelt, wodurch alle ausgeschiedene Kohle verbrennt.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen oft Stickstoffoxydgas, welches mit Luft gemengt von der Kalilauge aufgenommen wird und das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Bei stickstoffhaltigen Substanzen bringt man daher in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrom vorher mit einer rein metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickstoffoxydgas und macht den Stickstoff frei.

### Bestimmung des Stickstoffs.

14. Es giebt hauptsächlich zwei Methoden, nach welchen man den in organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoff bestimmt. Entweder isolirt man den Stickstoff und bestimmt das Volum des erhaltenen Stickstoffgases, oder man führt den Stickstoff in Ammoniak über, dessen Menge man durch Wägen des daraus erhaltenen Platinsalmiaks ermittelt. In beiden Fällen lassen sich viele Abänderungen an dem Verfahren anbringen, und wir wollen nur zwei Methoden beschreiben, welche vorzugsweise angewendet werden.

15. **Bestimmung des Stickstoffs dem Volum nach.** Man erhält den in einer organischen Verbindung enthaltenen

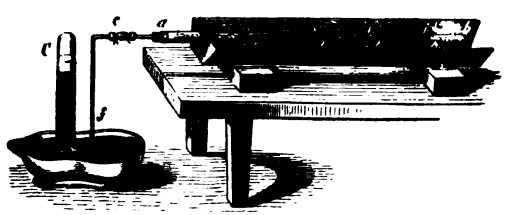
Stickstoff stets in Gasform, wenn man die organische Substanz mit Kupferoxyd verbrennt, und die gasförmigen Producte über glühendes Kupfer leitet, um beigemengtes Stickstoffoxydgas zu zerstören; der Wasserdampf verdichtet sich zu tropfbar flüssigem Wasser und die Kohlensäure entfernt man durch Kalilauge. Die einzige Schwierigkeit, die man zu überwinden hat, ist die Abhaltung von atmosphärischer Luft, und dies bewirkt man am besten durch einen Strom von Kohlensäure, den man durch den ganzen Apparat leitet. Man verfährt daher in folgender Weise.

Man bringt in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre *af* (Fig. 8) von etwa 3 Fuss Länge, 30 Gramme zweifach-kohlensaures Natron, *ab*, davor eine Schicht, *bc*, Kupferoxyd, worauf man die mit viel Kupferoxyd gemischte und vorher abgewogene Menge der zu analysirenden Substanz in die Röhre einfüllt, *cd*, welche die Röhre höchstens bis zur Hälfte anfüllen darf. Vor diese Mischung bringt man wieder eine Schicht, *de*, reines Kupferoxyd und füllt hierauf die Röhre bis *f* mit Kupferdrehspänen von rein metallischer Oberfläche an.

Fig. 8.

Die so vorgerichtete Röhre *ab* (Fig. 9) legt man in einen Verbrennungsofen, befestigt daran mittelst eines gut schliessen-

Fig. 9.




den Korks eine gebogene Röhre *cf* und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das zweifach-kohlensaure Natron bei *b* durch einige glühende Koh-

len, und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber streicht. Wenn eine für sich gesammelte Probe des austretenden Gases von Kalilauge vollständig absorbirt wird, bringt man eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasglocke *C*, in welche man 50 bis 60 Cubikcentimeter Kalilauge aufsteigen lässt, über die Mündung der Gasleitungsröhre, und erhitzt nun den vorderen Theil der Verbrennungsröhre durch Umgeben mit glühenden Kohlen. Ist in dieser Weise der vordère Theil der Röhre rothglühend, so erhitzt man, allmälig weiter schreitend, auch die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd, sowie gleichzeitig die hinter derselben befindliche Schicht von reinem Kupferoxyd. Hat man zuletzt die ganze Mischung zum Glühen gebracht, so ist alle organische Substanz verbrannt, und man muss nun wieder die hierbei entstandenen Gase, Kohlensäure und Stickstoff, vollständig aus der Röhre in die Glocke treiben, weshalb man den noch unzersetzten Theil des zweifach-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgiebt, so dass abermals ein Strom von Kohlensäure sich entwickelt.

Die Kohlensäure, sowohl die bei der Verbrennung gebildete, als auch die aus dem zweifach-kohlensauren Natron entwickelte, wird von der Kalilauge in der Glocke absorbirt, so dass nur das Stickstoffgas übrig bleibt, dessen Menge man misst. Zu diesem Zweck bringt man die Glocke in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber niedersinkt und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser und lässt die Glocke einige Stunden stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben. Man misst hierauf die Menge des Gases, bemerkt die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, womit man die nöthigen Angaben hat, um die Gewichtsmenge des erhaltenen Stickstoffs berechnen zu können. Bedeutet nämlich $V$ das gemessene Volum des Stickstoffgases in Cubikcentimetern, $b$ den Barometerstand in Millimetern, $t$ die Temperatur des Wassers nach der 100theiligen Scala, $w$ die Spannung des Wasserdampfes für die Temperatur $t$ in Millimetern ausgedrückt, so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffgases in Grammen

$$= \frac{V \,.\, (b - w)}{760 \,.\, (1 + 0{,}00367\, t)} \times 0{,}0012562.$$

16. **Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak.** Die meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen entwickeln beim Glühen mit Alkalihydraten sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak. Der hierzu nothwendige Wasserstoff wird entweder von der organischen Substanz selbst geliefert, oder von dem Hydratwasser des Alkalis, dessen Sauerstoff einen Theil des Kohlenstoffs oxydirt. Statt der reinen Alkalien eignet sich zur Anwendung besser eine Mischung von Kalkhydrat mit Natronhydrat, welche man erhält, wenn man in eine concentrirte Natronlauge etwa doppelt so viel Aetzkalk einträgt, als die Lösung Natronhydrat enthält, und das überschüssige Wasser durch schwaches Glühen in hessischen Tiegeln entfernt. Das hierdurch erhaltene Gemenge von Kalk und Natronhydrat, der sogenannte Natronkalk, wird gepulvert und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Er hat vor reinen Alkalihydraten den Vorzug, dass er in der Glühhitze nicht schmilzt und die Röhren daher weniger angreift. Das Ammoniak wird in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und in Verbindung mit Platinchlorid gesammelt und gewogen.

Die Ausführung der Analyse geschieht zweckmässig in folgender Weise. Man wägt die zu analysirende, vorher fein gepulverte Substanz genau ab, vermischt sie mit der 6- bis 10fachen Menge Natronkalk in einem lauwarmen Mischungsmörser, bringt das Gemenge in eine Verbrennungsröhre, ähnlich den bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung angewendeten, spült den Mörser mit Natronkalk aus, und füllt damit die Röhre fast vollständig an. Vor die Mischung bringt man noch einen lockeren Pfropf von ausgeglühtem Asbest, welcher verhindert, dass von dem leichten Natronkalk Theile durch den Gasstrom übergerissen werden. An das offene Ende der Verbrennungsröhre befestigt man luftdicht einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefüllten Kugelapparat, durch welchen die Gase streichen und worin das Ammoniak zurückgehalten wird. Die Röhre *a* wird in dem Verbrennungsofen (Fig. 10 a. f. S.) erhitzt. Man umgiebt zuerst den vorderen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen und schützt dabei die Mischung durch den Schirm *g* vor der Einwirkung der Hitze. Ist die Röhre vorn völlig glühend, so rückt man den Schirm allmälig nach hinten, bis die ganze Röhre rothglüht. Meistens entwickelt sich hierbei neben Ammoniak auch freies Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoff, während die Kohlensäure von dem Natron zurück-

gehalten wird. Nach beendigter Verbrennung, wobei die anfangs geschwärzte Masse wieder ganz weiss geworden sein

Fig. 10.

muss, bricht man die Spitze der Verbrennungsröhre ab, und saugt etwas Luft durch den Apparat, um sämmtliches Ammoniak in das zur Aufnahme desselben bestimmte Gefäss zu leiten. Man nimmt nun den Kugelapparat ab, giesst die Flüssigkeit in eine Porzellanschale und spült den Apparat mit Wasser aus. Die Flüssigkeit wird mit Zweifach-Chlorplatin versetzt und im Wasserbade eingedampft.

Der Rückstand enthält neben Chlorplatinammonium (Platinsalmiak) das überschüssig zugesetzte Zweifach-Chlorplatin; man versetzt ihn mit einer Mischung von Alkohol und Aether, worin das Zweifach-Chlorplatin sich löst, der Platinsalmiak aber vollkommen unlöslich ist, so dass er auf einem Filter damit ausgewaschen werden kann. Hat man das Filter vorher gewogen, so trocknet man den Platinsalmiak bei 100° und wägt ihn mit dem Filter. 100 Thle. Chlorplatinammonium enthalten 7,624 Thle. Ammoniak oder 6,28 Thle. Stickstoff. Man kann auch den Platinsalmiak glühen und das hinterbleibende Platin wägen. 1 Aeq. Platin entspricht 1 Aeq. Stickstoff, oder auf je 100 Thle. Platin sind 14,20 Thle. Stickstoff in der untersuchten Substanz vorhanden gewesen.

17. Die erste Methode lässt sich auf alle stickstoffhaltigen organischen Verbindungen anwenden; aber nicht in allen wird nach dem zweiten Verfahren sämmtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak erhalten. Diejenigen künstlich dargestellten organischen Stoffe, welche Salpetersäure oder überhaupt ein Oxyd des Stickstoffs enthalten, verwandeln beim Glühen mit Natronkalk nur einen Theil des Stickstoffs in Ammoniak; sie lassen sich also nach der zweiten Methode nicht analysiren. Andere organische Stoffe, z. B. Indigo, entwickeln den Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk nicht als Ammoniak, sondern

verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff in Form von organischen Basen. In letzterem Fall lässt sich indessen das zweite Verfahren doch anwenden, indem man jedoch nicht die Platinverbindung, sondern nur das beim Glühen hinterbleibende Platin wägt, weil in allen diesen Fällen der Niederschlag auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthält.

### Bestimmung des Sauerstoffs.

18. Der Sauerstoffgehalt der organischen Stoffe wird immer auf indirectem Wege, durch den sogenannten Verlust, bestimmt. Enthält eine organische Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so ermittelt man durch die Analyse den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet denselben auf 100 Gewichtstheile der organischen Substanz und nimmt das Fehlende für Sauerstoff an. In derselben Weise verfährt man mit der Bestimmung des Sauerstoffgehalts organischer Substanzen, welche ausserdem noch Stickstoff, Chlor u. s. w. enthalten; man bestimmt den procentischen Gehalt an allen Elementen, und ergänzt die Summe derselben auf 100 Gewichtstheile durch Hinzurechnung der erforderlichen Menge von Sauerstoff.

Wir wollen an einem Beispiel die Berechnung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts zeigen.

Bei der Verbrennung des Rohrzuckers mit Kupferoxyd geben 0,300 Grm. Substanz 0,463 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Da die Kohlensäure 27,27 Proc. Kohlenstoff, das Wasser 11,11 Proc. Wasserstoff enthält, so berechnet sich die procentische Zusammensetzung des Rohrzuckers nach obiger Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | $\frac{0{,}463}{0{,}300} \times 27{,}27$ | $= 42{,}09$ |
| Wasserstoff . . | $\frac{0{,}174}{0{,}300} \times 11{,}11$ | $= 6{,}44$ |
| | Summe | $48{,}53$ |
| Sauerstoff (Verlust) . . . . . | | $51{,}47$ |
| | | $100{,}00$ |

### Bestimmung des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelgehalts.

19. Zur quantitativen Bestimmung der übrigen in organischen Verbindungen zuweilen vorkommenden Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w., verfährt man genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe angegeben ist, mit dem Unterschied, dass man eine abgewogene Menge des Stoffes anwendet, und die Menge der daraus erhaltenen Producte (schwefelsaurer Baryt, Chlor-, Brom-, Jodsilber) gleichfalls wägt.

## Ermittelung der chemischen Formel der organischen Verbindungen.

20. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, wie man die procentische Zusammensetzung der organischen Stoffe ermittelt, und es handelt sich nun darum, diese durch eine chemische Formel darzustellen. Dividirt man die in einem gewissen Gewicht, z. B. in 100 Theilen, eines organischen Stoffes enthaltene Menge von Kohlenstoff durch das Aequivalent des Kohlenstoffs, die Menge des Wasserstoffs durch das Aequivalent des Wasserstoffs, die Menge des Sauerstoffs durch das Aequivalent des Sauerstoffs, so drücken, wie leicht einzusehen, die Quotienten das Verhältniss der Anzahl der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente aus, welche in dem organischen Stoff mit einander verbunden sind. Man hätte diese Verhältnisszahlen nur durch die einfachsten Zahlen darzustellen, um die Zusammensetzung des Körpers durch die einfachste chemische Formel ausgedrückt zu haben. Da aber die chemische Analyse, sowie überhaupt jede Messung und Wägung, eine gewisse Abweichung von der Wirklichkeit, oder einen sogenannten Fehler enthält, so kann eine solche chemische Formel noch als statthaft angenommen werden, auch wenn die daraus berechnete procentische Zusammensetzung nicht *genau* mit der durch den Versuch gefundenen übereinstimmt, vorausgesetzt, dass die Abweichung nicht grösser ist, als die Fehler bei guten Analysen, welche durch die Erfahrung auf 0,2 bis 0,3 Proc. für den Kohlenstoffgehalt, und 0,1 bis 0,2 Proc. für den Wasserstoffgehalt festgestellt sind.

21. Die chemische Formel eines Stoffes soll indessen mehr als der blosse Ausdruck der procentischen Zusammensetzung desselben sein; sie soll ausserdem aussprechen, wie viele Aequivalente der einzelnen Elemente in einem Aequivalent oder Molekül der Verbindung enthalten sind.

Die procentische Zusammensetzung der reinen Essigsäure lässt sich z. B. durch die Formel CHO darstellen; die Erfahrung hat aber gezeigt, dass die chemische Formel der Essigsäure das Vierfache des vorhergehenden procentischen Ausdrucks ist, nämlich: $C_4H_4O_4$, weil die hierdurch dargestellte Menge von Essigsäure sich mit 1 Aeq. Basis vereinigt.

Um daher die wirkliche chemische Formel eines Körpers zu finden, muss man ausser seiner procentischen Zusammensetzung noch das Gewicht des Aequivalents oder Moleküls desselben kennen, oder man muss auf irgend eine Weise ermitteln, wie viele Aequivalente Kohlenstoff (oder Wasserstoff, oder Sauerstoff) in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind, woraus sich das nach der procentischen Zusammensetzung berechnete Verhältniss der Elemente durch eine chemische Formel darstellen lässt. Die Analyse des Alkohols hat z. B. gezeigt, dass das Verhältniss der darin enthaltenen Elemente durch die Formel $C_2H_3O$ dargestellt werden kann; durch andere Versuche hat sich aber ergeben, dass der Alkohol 4 Aeq. Kohlenstoff enthält, wonach obige Formel verdoppelt werden muss, so dass die wahre chemische Formel des Alkohols $C_4H_6O_2$ ist.

22. Die organischen Stoffe besitzen theils den Charakter von Säuren, theils von Basen, theils sind sie indifferenter Natur. Man hat daher, je nach der Natur des zu untersuchenden Stoffes, verschiedene Wege zur Bestimmung des Aequivalents derselben einzuschlagen.

Um das Aequivalent einer Säure zu bestimmen, sucht man ein neutrales Salz derselben darzustellen, und ermittelt die mit 1 Aeq. der Basis verbundene Menge des organischen Stoffes, welche das Aequivalent der Säure ausdrückt. Hierzu eignen sich besonders die Silbersalze, weil sie in der Regel wasserfrei sind und keinen Ueberschuss von Basis enthalten. Man verbrennt in einem Porzellantiegel eine getrocknete und genau abgewogene Menge des Silbersalzes und bestimmt die Menge des hierbei hinterbleibenden reinen Silbers. Berechnet man hierauf die mit 1 Aeq. Silberoxyd (116 Gew.-Thle.) verbundene Menge der organischen Substanz, so drückt dieselbe 1 Aeq.

der Säure aus; in dem Säurehydrat ist statt 1 Aeq. Silberoxyd 1 Aeq. Wasser enthalten. Hat man ferner durch die Elementaranalyse die procentische Zusammensetzung des Säurehydrats ermittelt, so berechnet man hierauf, wie viel von den einzelnen Elementen in dem durch das Aequivalent des Säurehydrats ausgedrückten Gewicht enthalten ist, und erfährt durch Division mit dem Aequivalentgewicht der einzelnen Elemente die Anzahl der in dem Aequivalent der Verbindung enthaltenen Elementaräquivalente.

Wir wollen dies an einem Beispiel zeigen:

Durch die Verbrennung des Essigsäurehydrats mit Kupferoxyd hat man folgende Zusammensetzung dieser Säure gefunden*):

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 40,00 |
| Wasserstoff . . . . . | 6,67 |
| Sauerstoff . . . . . | 53,33 |
| | 100,00. |

Dividirt man durch die dazu gehörigen Aequivalentgewichte der Elemente, so drücken die Quotienten das Verhältniss der in der Verbindung enthaltenen Anzahl der Elementaräquivalente aus:

$$\text{Für den Kohlenstoff} \ldots \frac{40,00}{6} = 6,67,$$

$$\text{für den Wasserstoff} \ldots \frac{6,67}{1} = 6,67,$$

$$\text{für den Sauerstoff} \ldots \frac{53,33}{8} = 6,67.$$

Diese Zahlen zeigen, dass die in dem Essigsäurehydrat enthaltene Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalenten in dem Verhältniss von 1 : 1 : 1 steht, oder dass die procentische Zusammensetzung der Essigsäure durch die Formel CHO dargestellt werden kann.

Stellt man das essigsaure Silberoxyd dar, und verbrennt eine abgewogene Menge desselben in einem Porzellantiegel, so findet man, dass dasselbe in 100 Thln. 64,67 Thle. Silber und

*) Wir nehmen hierbei an, um das Verständniss nicht unnöthig zu erschweren, dass die directe Analyse absolut genaue Resultate geliefert habe.

mithin 69,46 Thle. Silberoxyd enthält. Die Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds ist daher:

| | |
|---|---|
| Silberoxyd . . . . . | 69,46 |
| Wasserfreie Essigsäure . . . . | 30,54 |
| | 100,00. |

Berechnet man hieraus, wie viel wasserfreie Essigsäure mit 1 Aeq. oder 116 Gewichtstheilen Silberoxyd verbunden ist, so findet man:

$$69{,}46 : 116 = 30{,}54 : x = 51{,}0 \text{ Essigsäure.}$$

Das Aequivalent der wasserfreien Essigsäure wiegt also 51,0, und wenn man hierzu das Gewicht von 1 Aeq. Wasser (9 Gewichtstheile) addirt, so findet man das Aequivalent des Essigsäurehydrats $51{,}0 + 9 = 60{,}0$.

Berechnet man die Zusammensetzung des Essigsäurehydrats auf 60 Gewichtstheile, so findet man:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 24 | $= 4 \times 6 = 4\,C$, |
| Wasserstoff . . . | 4 | $= 4 \times 1 = 4\,H$, |
| Sauerstoff . . . | 32 | $= 4 \times 8 = 4\,O$. |
| | 60 | |

Die chemische Formel des Essigsäurehydrats ist hiernach $C_4H_4O_4$.

23. Um das Aequivalent einer Basis zu bestimmen, stellt man ein neutrales Salz derselben dar und analysirt es, indem man sowohl die Menge der Säure, als auch die Menge der in dem organischen Stoff enthaltenen Elementarbestandtheile ermittelt. Es ist hierauf leicht, die mit 1 Aequivalent der Säure verbundenen Mengen der einzelnen Bestandtheile zu berechnen, und durch Division mit den dazu gehörigen Aequivalentgewichten die Anzahl der Elementaräquivalente zu ermitteln.

Die Zusammensetzung der Salze der organischen Basen entspricht derjenigen der Ammoniaksalze. Die Salze der Sauerstoffsäuren enthalten stets auf 1 Aeq. der Säure noch 1 Aeq. Wasser, und in den Salzen der Wasserstoffsäuren ist 1 Aeq. der Wasserstoffsäure geradezu mit 1 Aeq. der Basis vereinigt, ohne dass eine Abscheidung von Wasser stattgefunden hat.

Wir wollen, um ein Beispiel anzuführen, die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Kreatinins berechnen.

Durch die Analyse wurde folgende procentische Zusammensetzung dieses Salzes gefunden:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 32,11 |
| Wasserstoff | 5,35 |
| Stickstoff | 28,09 |
| Sauerstoff | 10,71 |
| Chlor | 23,74 |
| | 100,00. |

Berechnet man diese Zusammensetzung auf 1 Aeq. oder 35,5 Gewichtstheile Chlor, so findet man:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 48 | $= 8 \times 6$ | $= 8\,C,$ |
| Wasserstoff | 8 | $= 8 \times 1$ | $= 8\,H,$ |
| Stickstoff | 42 | $= 3 \times 14$ | $= 3\,N,$ |
| Sauerstoff | 16 | $= 2 \times 8$ | $= 2\,O,$ |
| Chlor | 35,5 | $= 1 \times 35,5$ | $= 1\,Cl.$ |

Die chemische Formel des chlorwasserstoffsauren Kreatinins ist also: $C_8H_8N_3O_2Cl$, oder wenn man hiervon 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure, $HCl$, abzieht, so findet man die Formel des Kreatinins: $C_8H_7N_3O_2$, womit die directe Analyse des freien Kreatinins übereinstimmt; denn diese ergab folgende procentische Zusammensetzung:

| | Aeq. | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 8 | 48 | 42,48 | 42,48 |
| Wasserstoff | 7 | 7 | 6,19 | 6,19 |
| Stickstoff | 3 | 42 | 37,17 | 37,17 |
| Sauerstoff | 2 | 16 | 14,16 | 14,16 |
| 1 Aeq. Kreatinin | | 113 | 100,00 | 100,00. |

Statt das chlorwasserstoffsaure Salz zu analysiren, kann man eben so gut das schwefelsaure oder salpetersaure Salz der Analyse unterwerfen, und die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Säure berechnen.

In vielen Fällen wendet man zur Bestimmung des Aequivalents der organischen Basen die Doppelsalze an, welche dieselben mit Zweifach-Chlorplatin bilden, und deren Zusammensetzung der des Chlorplatinammoniums, $NH_3 . HCl + PtCl_2$, entspricht, wenn man darin 1 Aeq. Ammoniak durch 1 Aeq. der organischen Basis ersetzt. Bestimmt man in demselben die Menge des Platins und berechnet hierauf die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Platin (99 Gewichtstheile), so hat man nur die Gewichte von 2 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure abzuziehen, um das Aequivalentgewicht der organischen Basis zu erhalten.

24. Da die indifferenten Stoffe keine Verbindungen eingehen, so muss man zur Bestimmung ihres Aequivalents einen anderen Weg einschlagen. Im Allgemeinen sucht man dieselben in mehrere andere Verbindungen von bekanntem Aequivalent zu zerlegen, oder man verwandelt sie durch Einwirkung verschiedener Reagentien in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Die Analyse des Essigäthers hat ergeben, dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C_2H_2O$ ausgedrückt ist; bei der Behandlung desselben mit Kalilauge spaltet sich aber derselbe in gleiche Aequivalente Aethyloxydhydrat, $HO \cdot C_4H_5O$, und Essigsäurehydrat, $HO \cdot C_4H_3O_3$, und man ersieht hieraus, dass der Essigäther 8 Aeq. Kohlenstoff enthält; vervierfacht man daher obigen Ausdruck der Zusammensetzung des Essigäthers, so erhält man für das Aequivalent desselben die Formel:

$$4(C_2H_2O) = C_8H_8O_4 = C_4H_5O \cdot C_4H_3O_3.$$

Die Analyse des Bittermandelöls ergab die durch die Formel $C_7H_3O$ darstellbare Zusammensetzung; beim Stehen an der Luft nimmt das Bittermandelöl Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoësäure, deren Formel durch die Analyse ihrer Salze zu $C_{14}H_6O_4$ bestimmt wurde. Man sieht hieraus, dass obige Formel des Bittermandelöls verdoppelt werden muss:

$$2(C_7H_3O) = C_{14}H_6O_2; \quad C_{14}H_6O_2 + 2O = C_{14}H_6O_4.$$

25. Es ist bekannt, dass die Volume der in Verbindung tretenden einfachen Gase unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss stehen, und dass ferner das Volum der entstehenden Verbindung, im gasförmigen Zustand, zu der Summe der in Verbindung getretenen Gase in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss steht. Dieses Gesetz findet nicht nur auf die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoffe Anwendung, sondern wahrscheinlich auf alle ohne Zersetzung flüchtigen Stoffe, wenn man sie bei so hohen Temperaturen untersucht, dass ihr Dampf, wenigstens annähernd, das Ausdehnungsverhältniss der permanenten Gase zeigt. Auch auf die organischen Verbindungen findet dieses Gesetz Anwendung. Das Aequivalent der meisten flüchtigen organischen Verbindungen wird im Dampfzustand durch 4 Vol. dargestellt, wenn 1 Aeq. Sauerstoff 1 Vol. einnimmt; eine kleinere Anzahl ent-

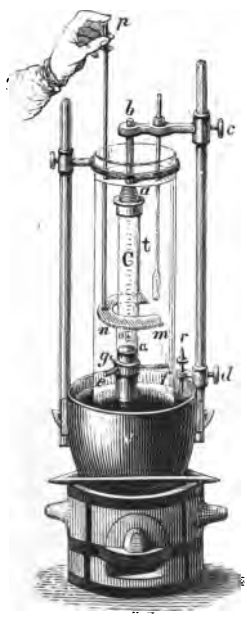
hält in einem Aequivalent 2 Vol. Dampf; andere Verhältnisse kommen nicht vor.

Es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Dichtigkeit des Dampfes organischer Verbindungen kennen zu lernen, da man hierin ein Mittel besitzt, die Richtigkeit einer chemischen Formel zu controliren.

26. Die Dampfdichte eines Stoffes, oder das specif. Gewicht im Dampfzustand, ist das Verhältniss zwischen dem Gewicht eines gewissen Volums des Dampfes und dem Gewicht desselben Volums atmosphärischer Luft bei gleichem Druck und derselben Temperatur. Das Gewicht $P$ (in Grammen ausgedrückt) eines gewissen Volums $V$ (in Cubikcentimetern angegeben) atmosphärischer Luft lässt sich leicht für jede Temperatur $t$ und jeden Druck $b$ nach folgender Formel berechnen:

$$P = 0{,}0012932 \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t} \cdot \frac{b}{760} \cdot V.$$

Fig. 11.




Um die Dichtigkeit eines Dampfes zu bestimmen, handelt es sich nur darum, das Gewicht $P'$ eines bekannten Volums $V$ bei einer Temperatur $t$ und dem Druck $b$ zu ermitteln, um diese mit dem Gewicht $P$ von atmosphärischer Luft vergleichen zu können.

Man wendet hierzu zwei verschiedene Methoden an; entweder misst man den Raum, welchen ein bekanntes Gewicht des Dampfes unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen einnimmt, oder man verdampft in einem Raum von bekanntem Inhalt und wägt die Menge des denselben füllenden Dampfes.

27. Um nach dem ersten Verfahren, welches sich indessen nur für unter 100° siedende Flüssigkeiten eignet, die Dichtigkeit eines Dampfs zu bestimmen, nimmt man einen nach Cubikcentimetern graduirten Glascylinder $C$ (Fig. 11), den man gut getrocknet hat, füllt ihn mit trockenem Quecksilber an und kehrt ihn unter das in einer gusseisernen Wanne $V$ befind-

liche Quecksilber um. Man füllt hierauf eine gewogene kleine Glaskugel (Fig. 12) mit der Flüssigkeit ganz an, deren Dampfdichte man bestimmen will, und wägt, nachdem man die Enden der Röhren zugeschmolzen hat, die Kugel wieder, wodurch man das Gewicht der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Die kleine Glaskugel lässt man in den Cylinder $C$ aufsteigen, umgiebt hierauf denselben mit einem an beiden Enden offenen Glascylinder, den man mit Wasser anfüllt, und bringt die Röhre $C$ durch den Halter $ab$ und die drei Arme $efg$ in eine senkrechte Lage. Man erhitzt die eiserne Wanne über glühenden Kohlen; durch die Ausdehnung der eingeschlossenen Flüssigkeit zerbricht bald die Glaskugel, und bei hinreichend erhöhter Temperatur verwandelt sich die Flüssigkeit vollständig in Dampf, welcher das Quecksilber in dem Cylinder $C$ niederdrückt. Man erhitzt so lange, bis das Wasser in der äusseren Hülle kocht, oder bis bei gehörig regulirtem Feuer das Thermometer $t$ einige Zeit lang eine constante Temperatur anzeigt. Mit der Krücke $pnm$ kann man das Wasser gehörig bewegen, so dass seine Temperatur gleichförmig ist. Hat man eine constante Temperatur erreicht, so bemerkt man genau den Theilstrich $a$ (welcher dem bekannten Volum $V$ entspricht), auf welchem das Quecksilber in dem Cylinder steht, und bringt die Spitze der Schraube $r$ mit der Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne in Berührung, entfernt hierauf das Wasser und den äusseren Glascylinder, setzt endlich so viel Quecksilber zu, dass die Spitze der Schraube $r$ wieder davon berührt wird, und bemerkt den Theilstrich des graduirten Cylinders, an welchem das Quecksilber aussen steht. Der Zwischenraum zwischen den beiden Theilstrichen giebt die Grösse ($h$) der Quecksilbersäule an, welche, zu der Spannung des Dampfes addirt, dem Luftdruck das Gleichgewicht hielt. Man erhält daher die Spannung des Dampfes, wenn man von dem Barometerstand $b$ die Quecksilbersäule $h$ abzieht. Man kennt also den Raum $V$, welchen ein gewisses Gewicht $p$ der untersuchten Flüssigkeit bei der Temperatur $t^0$ und dem Druck $(b - h)$ im Dampfzustand einnimmt; derselbe Raum würde, mit Luft gefüllt, unter den nämlichen Druck- und Temperaturverhältnissen

Fig. 12.

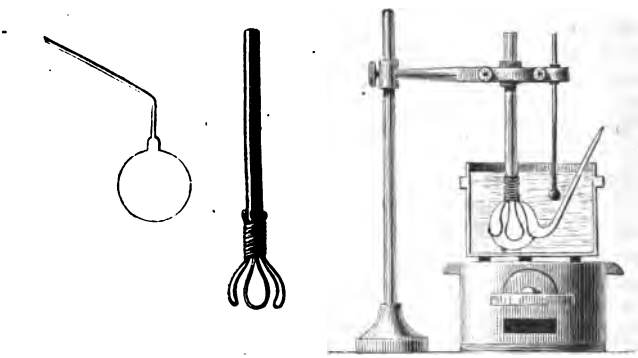
$$= 0{,}0012932 \cdot V \cdot \frac{(b - h)}{1 + (0{,}00367\, t)\ 760}$$

wiegen, und hieraus findet man die Dampfdichte

$$D = \frac{p \,.\, (1 + 0{,}00367\, t) \,.\, 760}{0{,}001293 \,.\, V \,.\, (b - h)}.$$

28. Die zweite Methode lässt sich auch für höhere Temperaturen und daher allgemeiner anwenden. Man wendet hierbei einen 400 bis 500 Cubikcentimeter fassenden Glasballon (Fig. 13) an, den man in eine gebogene, aber offene Spitze ausgezogen hat. Derselbe wird im Innern erst getrocknet, indem man ihn erwärmt und die Luft wiederholt auspumpt, hierauf bei einer gemessenen Temperatur $t^0$ gewogen, und endlich mit einer beliebigen Menge (etwa 10 Grammen) der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Der Ballon wird zweckmässig in dem in Fig. 14 dargestellten Halter befestigt, und in dem Apparate Fig. 15 in einer eisernen mit Oel gefüllten Wanne über Kohlenfeuer erhitzt. Das Thermometer ist an derselben Klemme

Fig. 13. Fig. 14 Fig. 15.



befestigt und zeigt die Temperatur des Bades genau an. Man erhitzt über Kohlenfeuer so, dass nach einiger Zeit die Temperatur erreicht ist, in welcher man die Bestimmung der Dampfdichte vornehmen will, und erhält diese einige Zeit constant. Sobald der Siedepunkt der eingeschlossenen Flüssigkeit erreicht ist, verwandelt sich diese in Dampf, welcher die Luft vertreibt und zuletzt selbst zum Theil entweicht. Mit einer kleinen Weingeistlampe erwärmt man die aus dem Oelbad hervorragende Spitze des Ballons und schmilzt sie hierauf mit der Löthrohrflamme zu. Man bemerkt die Temperatur $t'$ des Oelbades hierbei und den Stand des Barometers $b'$. Man nimmt

nun den Ballon aus dem Oelbade, reinigt ihn, wenn er erkaltet ist, und wägt ihn. Es handelt sich zunächst darum, den Rauminhalt des Ballons zu bestimmen, und zu sehen, ob in demselben keine Luft zurückgeblieben ist; man bricht daher die Spitze des Ballons unter Quecksilber ab, welches denselben ganz anfüllt, wenn alle Luft durch den Dampf ausgetrieben war; die Flüssigkeit, welche durch Condensation des Dampfes in dem Ballon enthalten ist, wird mit der Pipette herausgenommen und durch Quecksilber ersetzt. Hat man in dieser Weise den Ballon ganz mit Quecksilber gefüllt, so entleert man ihn in ein graduirtes Gefäss und misst die Menge desselben, wodurch man den Inhalt des Ballons bei der gewöhnlichen Temperatur erfährt.

Füllt sich bei dem Abbrechen der Spitze der Raum nicht vollständig mit Quecksilber an, so hatte der Dampf nicht alle atmosphärische Luft entfernt; man lässt alsdann die zurückgebliebene Luft in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Röhre aufsteigen und misst sie. In diesem Falle muss man eine Correction an den Resultaten anbringen. Man hat also durch Wägung und Messung folgende Angaben erhalten:

$P$ Gewicht in Grammen des mit Luft bei der Temperatur $t$ und dem Barometerstand $b$ gefüllten Ballons.

$P'$ Gewicht in Grammen des mit Dampf bei der Temperatur $t'$ und dem Barometerstand $b'$ gefüllten Ballons.

$V$ Rauminhalt des Ballons bei der Temperatur $t$.

Es berechnet sich hieraus zuerst das Gewicht $p$ der atmosphärischen Luft in dem Ballon bei $t$ Temperatur und $b$ Druck zu

$$p = 0{,}0012932\ V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t} \cdot \frac{b}{760};$$

daher das Gewicht des Glases zu $P - p$. Das Gewicht des Dampfes ist daher: $P' - (P - p)$.

Da das Glas sich in der Wärme ausdehnt, so ist der Inhalt $V'$ des Ballons bei der Temperatur $t'$, wenn $k$ den Ausdehnungscoëfficienten des Glases darstellt, $V' = V(1 + kt')$.

Das Volum $V'$ des untersuchten Dampfes bei der Temperatur $t'$ und dem Barometerstand $b'$ wiegt also $P' - (P - p)$; das Gewicht eines gleichen Volums atmosphärischer Luft beträgt:

$$0{,}0012932\ V(1 + kt') \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t'} \cdot \frac{b'}{760}$$

und die gesuchte Dampfdichte ist daher:

$$\frac{P - (P - p)}{0{,}0012932\ V\ (1 + k\,t') \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t'} \cdot \frac{b'}{760}}.$$

29. Um die durch den Versuch gefundene Dampfdichte mit der aus der Formel berechneten zu vergleichen, oder um das Verdichtungsverhältniss zu ermitteln, verfährt man in folgender Weise:

Die hypothetische Dampfdichte des Kohlenstoffs wird zu 0,8292 angenommen, wenn das Aequivalentvolum desselben im gasförmigen Zustand gleich 1 gesetzt wird. Zieht man nämlich

von der Dichtigkeit des Kohlenoxydgases . . . . . 0,9674
die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffgases . . . . . 0,5528

ab, so bleibt die halbe Dichtigkeit des Kohlenstoffgases 0,4146, wobei vorausgesetzt wird, dass das Kohlenoxydgas aus gleichen Volumen Kohlenstoff und Sauerstoff besteht.

Die Dichtigkeit des Sauerstoffgases ist 1,1056 und sein Aequivalent wird gleichfalls durch 1 Volum dargestellt. Die Dichtigkeit des Wasserstoffgases ist 0,0692, sein Aequivalent enthält 2 Volume. Wir wollen hiernach die theoretische Dampfdichte des Alkohols, $C_4H_6O_2$, berechnen:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff | = 4 | Vol. | Dampf | = 4 × 0,8292 | = 3,3168 |
| 6 „ | Wasserstoff | = 12 | „ | „ | = 12 × 0,0692 | = 0,8304 |
| 2 „ | Sauerstoff | = 2 | „ | „ | = 2 × 1,1056 | = 2,2112 |
| 1 Aeq. | Alkohol | = 4 | Vol. | | | = 6,3584 |
| 1 Vol. | Alkoholdampf | | | | | $= \frac{6{,}3584}{4} = 1{,}5896.$ |

Die durch den Versuch gefundene Dampfdichte ist: 1,602 und weicht daher nur wenig von obiger Zahl ab. Diese Differenz rührt daher, dass alle derartigen Versuche einen gewissen Fehler mit sich bringen. In anderen Fällen muss man die Gewichtssumme der gasförmigen Aequivalentvolume aber nicht durch 4, sondern nur durch 2 dividiren, um eine der gefundenen Dampfdichte nahe kommende Zahl zu erhalten. In diesem Falle wird das Aequivalent der Verbindung durch 2 Volume Dampf dargestellt.

30. Noch einfacher ermittelt man die Anzahl der Volume, welche die durch die chemische Formel ausgedrückte Menge einer Verbindung in Dampfform einnimmt, in folgender Weise:

Da das Aequivalent des Sauerstoffs 8, das specif. Gewicht des Sauerstoffgases 1,1056 beträgt, so bildet 1 Aeq. Sauerstoff $\frac{8}{1,1056} = 7,23$ Volume, welche man als Volumeinheit (Einheit des Aequivalentvolums) annehmen kann; 2 Volume sind hiernach $2 \times 7,23 = 14,46$ und 4 Volume $4 \times 7,23 = 28,92$.

Kennt man von einem Körper das Aequivalentgewicht und das specif. Gewicht im Gas- oder Dampfzustand, so ist der Quotient beider das Volum des Aequivalents. Dieser Quotient wird nahezu entweder 7,23 oder $2 \times 7,23 = 14,46$; $3 \times 7,23 = 21,69$; $4 \times 7,23 = 28,92$ betragen, wonach also 1 Aeq. des Körpers 1, 2, 3 oder 4 Mal so viel Raum als 1 Aeq. Sauerstoff im Gaszustand einnimmt.

Das Aequivalent des Aldehyds, $C_4H_4O_2$, ist $24 + 4 + 16 = 44$, die Dampfdichte desselben 1,521; 1 Aeq. Aldehyd bildet daher im Dampfzustand $\frac{44}{1,521} = 28,92$ Volume oder 4 Aequivalentvolume.

Die Dampfdichte des Aethers beträgt 2,56; der Formel $C_4H_5O = 37$ entsprechen demnach $\frac{37}{2,56} = 14,46$ Volume oder 2 Aequivalentvolume; der verdoppelten Formel $C_8H_{10}O_2 = 74$ entsprechen daher 4 Aequivalentvolume.

Kleine Fehler in der durch Versuche gefundenen Dampfdichte bewirken, dass der Quotient nicht genau $n \times 7,23$ ist, aber sie lassen nicht in Zweifel, ob $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ zu setzen sei.

## Bedeutung der chemischen Formeln.

31. Die chemischen Formeln haben keineswegs stets dieselbe Bedeutung, sondern sie sind häufig eine einfache Ausdrucksweise für verschiedene Verhältnisse. Indem die chemischen Zeichen der Elemente gewisse Gewichtsmengen (Mischungsgewichte, Aequivalente, Atomgewichte) derselben bezeichnen, gestatten die Formeln das Gewichtsverhältniss der in Berührung oder Verbindung tretenden Stoffe einfach auszudrücken. Die chemische Formel des Stickstoffoxyduls, NO, drückt der Uebereinkunft der Chemiker gemäss, eine Verbindung von 14 Gewichtstheilen Stickstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff aus. Der unterschwefligen Säure geben die Chemiker

die Formel $S_2O_2$, obgleich das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile einfacher durch SO bezeichnet wäre, weil diese Menge davon in den Salzen mit KO (der geringsten Quantität von Kali, welche die Formeln zu bezeichnen gestatten) vereinigt ist. Die Formel $S_2O_2$ bezeichnet also ausser dem Gewichtsverhältniss auch die absolute Menge der Säure, welche mit 1 Aeq. Kali sich vereinigt, oder das Aequivalent der Säure. Als chemische Formel der Phosphorsäure wird $PO_5$ angegeben; dieselbe drückt das Gewichtsverhältniss zwischen Phosphor und Sauerstoff in der einfachsten Weise aus (nach den angenommenen Mischungsgewichten), bezeichnet aber nicht 1 Aeq. der Säure, sondern die Menge von Phosphorsäure, welche sich mit 3 Aeq. Base zu vereinigen vermag, also 3 Aeq. Säure. Es ist dies zugleich die kleinste Menge von Phosphorsäure, welche in den Verbindungen dieser Säure vorkommt, oder das Atom derselben.

Die Formel des Salpetersäurehydrats wird gewöhnlich $HO \cdot NO_5$ geschrieben; sie bezeichnet das Verhältniss der Bestandtheile, ferner das Aequivalent der Säure, ausserdem aber noch die theoretische Ansicht, dass dieselbe aus HO und $NO_5$, zwei einfacheren Verbindungen, zusammengesetzt sei. Durch die chemischen Formeln sucht man also auch die theoretische Constitution oder die Ansicht, welche man über die Gruppirung der Bestandtheile einer Verbindung hat, näher auszudrücken.

In der anorganischen Chemie begnügt man sich in der Regel, durch die chemischen Formeln das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile auszudrücken, und bei Säuren oder Basen wählt man die Formel wo möglich in der Weise, dass sie 1 Aeq. bezeichnet. Auf die Bestimmung des Atoms oder Moleküls verzichtet man in der Regel, weil man nur unsichere und unvollständige Mittel zur Feststellung desselben besitzt. Das Aequivalent der Schwefelsäure ist durch die Formel $SO_3$ bezeichnet; es fragt sich aber, ob das Atom oder Molekül derselben nicht durch $2SO_3 = S_2O_6$ oder $3SO_3 = S_3O_9$ auszudrücken sei; 1 Aeq. Baryt ist BaO, es wäre aber möglich, dass das Atom Baryt $2BaO = Ba_2O_2$ oder $Ba_3O_3$, also zwei- oder dreimal so gross wäre.

Wir sind gegenwärtig noch ausser Stand, das Gewicht (die Grösse) des Atoms oder Moleküls für alle Elemente oder deren Verbindungen zu bestimmen, namentlich in der Mineralchemie.

Die organischen Verbindungen, welche wenige Elemente in den mannichfaltigsten Verhältnissen verbunden enthalten, und zu vielen einfachen Veränderungen und Umsetzungen geneigt sind, gestatten uns in der Regel sichere Schlüsse über das Molekül derselben, und die dabei gewonnenen Erfahrungen haben auch in Betreff der unorganischen Verbindungen viele Aufschlüsse gegeben, in Folge deren die Atomgewichte vieler Elemente und die Formeln der Verbindungen von manchen Chemikern wesentlich verändert wurden.

## Bestimmung des Moleküls der einfachen und zusammengesetzten Körper.

32. Als Molekül eines Körpers bezeichnet man die kleinste Menge desselben, welche für sich existiren kann; während man Atom die kleinste Menge eines Stoffes nennt, welche in einer Verbindung desselben enthalten ist. Ein Molekül einer Verbindung kann daher mehrere Atome enthalten, aber ein Atom eines Körpers, insofern es für sich darstellbar ist, ist zugleich ein Molekül desselben. Die Grösse, d. h. das relative Gewicht der Atome und Moleküle, lässt sich nicht durch Versuche allein ermitteln, sondern es sind ausserdem theoretische Betrachtungen, denen man mehr oder weniger Werth beilegen kann, dazu erforderlich. Man hat versucht, solche Theorien auf die physikalischen Gesetze zu gründen, sowie andererseits chemische Thatsachen als Ausgangspunkte dazu benutzt wurden. Wir wollen von beiden das Wesentliche kurz anführen.

Die physikalischen Eigenschaften der Gase führen zu den Annahmen, dass 1. die Moleküle derselben in so grossem Abstand von einander stehen, dass die Ausdehnung der Moleküle, im Verhältniss zu dem Abstand derselben von einander, verschwindend klein ist, und somit bei den meisten Betrachtungen vernachlässigt werden kann; und dass 2. bei allen Gasen der Abstand der Moleküle (unter gleichen Verhältnissen des Drucks und der Temperatur) gleich gross ist. Es folgt hieraus, dass gleiche Volume gasförmiger Körper unter denselben Bedingungen gleich viele Moleküle enthalten.

Die Gewichte gleicher Raumtheile verschiedener Gase drücken hiernach auch die relativen Gewichte der Moleküle derselben aus.

Die Gewichte gleicher Volume verschiedener Gase sind aber nichts anderes als die specif. Gewichte derselben, und man kann somit sagen, dass die specif. Gewichte der Gase oder Dämpfe die relativen Gewichte ihrer Moleküle bezeichnen. Es ist hierbei gleichgültig, welche Einheit man den specif. Gewichten zu Grunde legt. Um dieselben jedoch den Aequivalenten möglichst zu nähern, setzen wir vorläufig das specif. Gewicht des Wasserstoffgases = 1, wie wir das Aequivalent des Wasserstoffs zur Einheit gewählt haben.

| | Specif. Gewicht | |
|---|---|---|
| | Luft = 1 | Wasserstoff = 1 *) |
| Wasserstoff . . . . . | 0,0692 | 1 |
| Sauerstoff . . . . . | 1,1056 | 16 |
| Schwefel . . . . . | 2,211 | 32 |
| Stickstoff . . . . . | 0,9713 | 14 |
| Chlor . . . . . | 2,458 | 35,5 |
| Brom . . . . . | 5,583 | 80 |
| Jod . . . . . | 8,784 | 127 |
| Quecksilber . . . . . | 6,92 | 100 |
| Wasser . . . . . | 0,622 | 9 |
| Kohlensäure . . . . . | 1,529 | 22 |
| Chlorwasserstoff . . . . | 1,262 | 18,25 |
| Ammoniak . . . . . | 0,5884 | 8,5 |
| Kohlenoxydgas . . . . . | 0,9713 | 14 |
| Schwefelwasserstoffgas . | 1,176 | 17 |

Die zweite Spalte drückt die relativen Molekulargewichte der angeführten Stoffe aus, wenn das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 1 gesetzt ist.

33. Das Atomgewicht eines Elements lässt sich nun aus dem Molekulargewicht und der Zusammensetzung seiner Verbindungen dadurch ableiten, dass man die in den verschiedenen Verbindungen eines Elements enthaltene kleinste Menge desselben berechnet, welche sein Atomgewicht bezeichnet (bezogen auf dieselbe Einheit wie das Molekulargewicht).

Berechnen wir auf diese Weise das Atomgewicht des Wasserstoffs, so finden wir in keinem Molekül der bekannten Wasserstoffverbindungen weniger als in dem des Chlorwasser-

*) Um die Zahlen der ersten Spalte in die der zweiten zu verwandeln, braucht man sie nur mit 0,0692 zu dividiren, oder mit 14,46 zu multipliciren.

stoffes an. In dem Molekulargewicht (18,25) desselben sind aber 17,75 Chlor und 0,5 Wasserstoff enthalten. Das Atomgewicht des Wasserstoffs wird hiernach zu 0,5 gefunden. In dem Molekulargewicht sämmtlicher Chlorverbindungen wird nie weniger als 17,75 Chlor gefunden, wie in dem Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs. Wir haben diese Zahl daher als Atomgewicht des Chlors anzunehmen. In dem Molekulargewicht des Wassers (9) sind 8 Thle. Sauerstoff und 1 Thl. Wasserstoff enthalten, und da in dem Molekulargewicht keiner anderen Sauerstoffverbindung weniger als 8 Thle. Sauerstoff enthalten sind, so setzen wir das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8.

In dem Molekulargewicht der Kohlensäure (22) sind 6 Thle. Kohlenstoff und 16 Thle. Sauerstoff enthalten; es ist keine Kohlenstoffverbindung bekannt, in deren Molekulargewicht weniger als 6 Thle. Kohlenstoff vorkommen. Wir setzen daher das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 6.

Wir haben soeben, dem angenommenen Principe zufolge, das Atomgewicht des Wasserstoffs = 0,5; das des Chlors = 17,75; das des Sauerstoffs = 8; das des Kohlenstoffs = 6 gefunden.

Das Molekulargewicht des Wasserstoffgases wurde oben = 1 gesetzt, ist also doppelt so gross als das Atomgewicht desselben, oder in dem Molekül des Wasserstoffgases sind 2 Atome Wasserstoff enthalten. Das Molekulargewicht des Sauerstoffgases wurde = 16 berechnet, das Atomgewicht desselben = 8; das Molekulargewicht des Chlors = 35,5, ebenfalls doppelt so gross als das Atomgewicht desselben gefunden. Alle diese einfachen Körper bestehen im freien Zustande aus zwei mit einander verbundenen Atomen.

Statt das Atomgewicht des Wasserstoffs = 0,5 zu setzen, ist es zweckmässiger, dasselbe wie sein Aequivalent = 1 anzunehmen.

Es müssen hiernach alle obigen Zahlen verdoppelt werden und wir erhalten somit für das Molekulargewicht des Wasserstoffs die Zahl 2, für das des Chlors die Zahl 2 . 35,5 = 71, für das des Sauerstoffs 2 . 16 = 32.

In ähnlicher Weise findet man folgende Molekulargewichte und Atomgewichte.

| | Molekular-gewicht | Atom-gewicht |
|---|---|---|
| Wasserstoff | 2 | 1 |
| Sauerstoff | 32 | 16 |
| Schwefel | 64 | 32 |
| Stickstoff | 28 | 14 |
| Chlor | 71 | 35,5 |
| Brom | 160 | 80 |
| Jod | 254 | 127 |
| Kohlenstoff | unbekannt | 12 |
| Silicium | unbekannt | 28,4 |
| Phosphor | 124 | 31 |
| Arsen | 300 | 75 |

Zur Unterscheidung dieser Atomgewichte der Elemente von den früher allgemein gebrauchten Aequivalenten oder Mischungsgewichten, wendet man jetzt häufig durchstrichene Buchstaben an. Wir führen folgende häufiger gebrauchte Symbole an:

Atomgewichte

| | |
|---|---|
| H = 1 | Ø = 16 |
| N = 14 | S = 32 |
| Cl = 35,5 | Se = 79 |
| Br = 80 | Te = 129 |
| J = 127 | C = 12 |
| Fl = 19 | Si = 28,4 |
| P = 31 | Hg = 200 |
| As = 75 | Zn = 65 |
| Sb = 120,3 | Sn = 118 |
| Bo = 11 | Ba = 137 |
| K = 39 | Sr = 87,4 |
| Na = 23 | Ca = 40 |
| Li = 7 | Cu = 63,4 |
| Ag = 108 | Pb = 207 |

Von den für die organische Chemie wichtigsten Elementen behalten also Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod und Phosphor das Atomgewicht unverändert, wie das gewöhnlich angenommene Aequivalent, während für Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel das Atomgewicht doppelt so gross als das Aequivalent gesetzt ist.

### Aus chemischen Thatsachen entnommene Gründe für die veränderten Atomgewichte.

34. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs wurde oben deshalb = 12 gesetzt, weil in derjenigen Menge sämmtlicher Kohlenstoffverbindungen, welche im Dampfzustand 4 Aeq. Volume bilden (dem Molekül), nie weniger als 12 Gewichtstheile Kohlenstoff enthalten sind.

Aber auch abgesehen von der Feststellung des Molekulargewichts durch die Dampfdichte führt uns die Betrachtung der chemischen Verhältnisse der Kohlenstoffverbindungen zu demselben Resultat. Dass die kleinste für sich existirende Menge von Kohlensäure durch die Formel $C_2O_4 = \dot{C}\dot{O}_2$ ausgedrückt ist, muss z. B. schon daraus erschlossen werden, dass bei allen Verwandlungen der organischen Körper immer $2CO_2$ und nie die durch $CO_2$ dargestellte Menge von Kohlensäure, in Reaction tritt. Ebenso ist für das Kohlenoxyd die kleinste chemisch wirkende Menge $C_2O_2 = \dot{C}\dot{O}$ und nie CO.

Der Beweis hierfür kann vollständig erst durch Betrachtung der Umwandlungsverhältnisse sämmtlicher Kohlenstoffverbindungen geliefert werden. Einstweilen wollen wir nur einige Beispiele solcher Umsetzungen anführen:

$\underbrace{C_2O_2}_{\text{Kohlenoxyd}}$ vereinigt sich mit $\underbrace{KHO_2}_{\text{Kalihydrat}}$ zu $\underbrace{C_2HKO_4}_{\text{ameisensaurem Kali}}$

Kohlensäure mit Wasserstoff in *statu nascenti* (und einem Alkalimetall) giebt Ameisensäure:

$$\underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} + H_2 = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure}}$$

Die Oxalsäure zerlegt sich (besonders beim Erhitzen mit Glycerin) in Kohlensäure und Ameisensäure:

$$\underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} = \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure}}$$

Die Citronsäure giebt beim Erhitzen Itaconsäure, Kohlensäure und Wasser:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} = \underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itaconsäure}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} + H_2O_2$$

Wir kennen ferner Reihen ähnlicher organischer Körper, worin die Differenz der Formeln jedes Gliedes von dem folgenden $C_2H_2$, niemals CH beträgt (homologe Reihen), z. B.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_2H_2O_4$ | Ameisensäure | $C_{12}H_7N$ | Anilin |
| $C_4H_4O_4$ | Essigsäure | $C_{14}H_9N$ | Toluidin |
| $C_6H_6O_4$ | Propionsäure | $C_{16}H_{11}N$ | Xylidin |
| $C_8H_8O_4$ | Buttersäure | $C_{18}H_{13}N$ | Cumidin |
| $C_{10}H_{10}O_4$ | Baldriansäure | $C_{20}H_{15}N$ | Cymidin |

u. s. w.

35. Ausgehend von dem Princip, dass das Molekulargewicht der Körper im Dampfzustand durch ihre Dampfdichte ausgedrückt sei, haben wir früher gefunden, dass die kleinste im Molekül vorkommende Menge von Sauerstoff (das Atom Sauerstoff) $16 = 2O = \Theta$ sei. Aber auch abgesehen hiervon führt die Betrachtung der anderweitig ermittelten Molekulargewichte der Sauerstoffverbindungen zu demselben Resultat.

Wenn ein organischer Körper oxydirt wird, so treten jedesmal wenigstens $2O = \Theta$ in die Verbindung ein, und wir erhalten oft Reihen von Oxydationsproducten, in denen jedes Glied von dem folgenden um $2O = \Theta$, nie um O differirt.

| | | |
|---|---|---|
| | Bittermandelöl . . . . | $C_{14}H_6O_2$ |
| giebt | Benzoësäure . . . . . | $C_{14}H_6O_4$ |
| „ | Salicylsäure . . . . . | $C_{14}H_6O_6$ |
| „ | Oxysalicylsäure . . . . | $C_{14}H_6O_8$ |
| „ | Gallussäure . . . . . | $C_{14}H_6O_{10}$. |

36. Dass das Molekül des Wassers nicht HO, sondern $H_2O_2 = H_2\Theta$ ist, möchte schon daraus hervorgehen, dass bei den Verwandlungen organischer Körper (deren Molekül sicher ermittelt ist) immer nur $H_2\Theta$, niemals HO austritt oder aufgenommen wird.

Die Citronsäure giebt beim Erhitzen Aconitsäure und Wasser, deren Moleküle unzweifelhaft durch folgende Formeln ausgedrückt sind:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} + 2HO$$

Der Alkohol geht unter gewissen Verhältnissen unter Wasserverlust in Aether über:

$$2\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Aether}} + 2HO$$

Dass der Aether aber 8C und nicht 4C enthält, lässt sich auch abgesehen von der Dampfdichte desselben, durch seine chemischen Verhältnisse entschieden nachweisen.

Das Cumarin geht durch Aufnahme von Wasser in Cu-

marsäure über, deren Molekül durch folgende Formel bezeichnet ist:

$$\underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin}} + 2HO = \underbrace{C_{18}H_8O_6}_{\text{Cumarsäure}}$$

Die mit einem Molekül eines Salzes verbundene Menge von Krystallwasser beträgt indessen nicht immer ein Multiplum von $H_2O_2$, sondern ist zuweilen auch ein Multiplum von HO mit einer ungeraden Zahl, ohne dass wir deshalb Grund hätten, die Molekularformel des trockenen Salzes zu verdoppeln. Das Krystallwasser ist offenbar nur lose mit dem Molekül der wasserfreien Substanz vereinigt, und solche lockere Verbindungen erfolgen oft in höchst wechselnden Verhältnissen, wie denn ein und dasselbe Salz häufig je nach den Umständen sehr verschiedene Mengen von Krystallwasser aufzunehmen vermag.

37. Auch für die früher aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Gase abgeleitete Theorie, dass das Molekül des freien Wasserstoffs H + H, das des Chlors Cl + Cl und ebenso auch das Molekül der analogen Stoffe aus zwei Atomen bestehe, lassen sich unterstützende Gründe aus den chemischen Thatsachen entnehmen.

Bei allen Verwandlungen organischer Körper, bei welchen Wasserstoff ein- oder austritt, geschieht dies stets mit einer paaren Anzahl von Atomen. Aldehyd mit Wasserstoff im *status nascens* giebt Alkohol:

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + H_2 = \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}}$$

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{KHO_2}_{\text{Kalihydrat}} = \underbrace{C_4H_3KO_4}_{\text{essigsaures Kali}} + 2H_2$$

In ähnlicher Weise bemerkt man bei der Einwirkung des Chlors auf organische Körper, dass stets eine paare Anzahl von Chloratomen wirksam ist; z. B.:

$$\underbrace{C_4H_4}_{\text{Elayl}} + Cl_2 = \underbrace{C_4H_4Cl_2}_{\text{Chlorelayl}}$$

$$\underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 3\,Cl_2 = \underbrace{C_4HCl_3O_4}_{\text{Trichloressigsäure}} + 3\,HCl$$

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl}} + 2HO + 2Cl = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + 2\,HCl$$

Obgleich viele Chemiker, auf die angeführten Gründe sich

stützend, die Atomgewichte des Sauerstoffs, Schwefels, Selens, Tellurs und Kohlenstoffs doppelt so hoch annehmen als die früheren Aequivalente (Mischungsgewichte), und hiernach die Formeln der Verbindungen verändern, so werden wird doch später, um Verwirrung zu vermeiden, uns der allgemeiner gebrauchten älteren Mischungsgewichte und Formeln bedienen.

### Beziehungen der Atome zu den Aequivalenten; Typentheorie.

38. Vergleicht man die atomistischen Formeln der Wasserstoffverbindungen der Elemente von dem höchsten Wasserstoffgehalt unter einander, so bemerkt man, dass 1 Atom derselben sich entweder mit 1 At., 2 At., 3 At. oder 4 At. Wasserstoff zu verbinden vermag, nämlich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| HCl | $H_2O$ | $H_3N$ | $H_4C$ |
| HBr | $H_2S$ | $H_3P$ | |
| HJ | $H_2Se$ | $H_3As$ | |
| HFl | $H_2Te$ | $H_3Sb$ | |

Nimmt man als Einheit des Aequivalents diejenige Menge der Stoffe an, welche sich mit 1 Gewichtstheil (= 1 Aeq.) Wasserstoff vereinigt, oder dasselbe in Verbindungen ersetzt, so ist 1 Atom Chlor = 35,5 Gewichtstheile = 1 Aeq., und ebenso 1 Atom Brom, Jod = 1 Aeq. Dagegen ist 1 Atom Sauerstoff O = 16 Gewichtstheile = 2 Aeq. und ebenso S = 32 Gewichtstheile = 2 Aeq., Se = 2 Aeq., Te = 2 Aeq.

Das Atom Stickstoff N = 14 Gewichtstheile ist dagegen gleich 3 Aeq., und dasselbe gilt vom Phosphor, Arsen und Antimon.

Der Kohlenstoff, welcher sich mit höchstens 4 At. Wasserstoff verbindet, hat endlich das Atom C = 12 Gewichtstheile = 4 Aeq.

Wir haben hiernach unter den Elementen vier verschiedene Classen zu unterscheiden:

Einatomige Stoffe, deren Atom auch 1 Aequivalent ist, wie Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Zweiatomige Stoffe, deren Atom 2 Aequivalente beträgt, wie Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.

Dreiatomige Stoffe, deren Atom 3 Aequivalente beträgt, wie Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon.

**Vieratomige Stoffe**, deren Atom 4 Aequivalente beträgt, wie **Kohlenstoff**.

In Betreff der meisten Metalle, welche nur nichtflüchtige Verbindungen eingehen, fehlen bis jetzt sichere Anhaltspunkte zur Ermittelung ihrer Atomigkeit. Von den Alkalimetallen und dem Silber (vergl. Bd. I. 5. Aufl. S. 695) nimmt man an, dass sie **einatomig** sind; das Quecksilber Hg = 200 ist **zweiatomig**, ebenso wahrscheinlich Blei, Zink und viele andere Metalle; **Aluminium** und **Wismuth** sind **dreiatomig**; Zinn, Titan und Kiesel gehören zu den vieratomigen Elementen.

Wir haben oben nur die Verbindungen betrachtet, in welchen man zwei Elemente zu **gleichen** Aequivalenten verbunden findet, z. B.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| HCl | $H_2O$ | $NH_3$ | $SiCl_4$ |
| KCl | $Cu_2O$ | $PCl_3$ | $SnO_2$ |
| AgBr | $K_2S$ | $As_2O_3$ | $CO_2$ |

Ausserdem existiren aber viele Verbindungen zweier Elemente, in welchen von dem Einen ein Ueberschuss enthalten ist. Erstere Verbindungen sind in der Regel weit beständiger, letztere zerfallen entweder leicht, indem sie den Ueberschuss abgeben, oder sie sind sehr geneigt, sich weiter zu verbinden, und somit die Gleichheit der Aequivalente anzustreben.

| | | zerfällt leicht in | | |
|---|---|---|---|---|
| Wasserstoffhyperoxyd | $H_2O_2$ | $H_2O$ | und | $O$ |
| Bariumhyperoxyd | $BaO_2$ | $BaO$ | „ | $O$ |
| Doppelt-Schwefelwasserstoff | $H_2S_2$ | $H_2S$ | „ | $S$ |
| Phosphorchlorid | $PCl_5$ | $PCl_3$ | „ | $Cl_2$ |
| Antimonchlorid | $SbCl_5$ | $SbCl_3$ | „ | $Cl_2$ |

Andererseits:

| | | vereinigt sich direct mit | | |
|---|---|---|---|---|
| Schweflige Säure | $SO_2$ | $O$ | oder | $Cl_2$ |
| Kohlenoxyd | $CO$ | $O$ | „ | $Cl_2$ |
| Stickstoffoxyd | $NO$ | $O$ | „ | $Cl_2$ |

39. Die einfacheren Verbindungen der **ersten** Kategorie lassen sich daher, wenn wir die Anzahl der Aequivalente durch Zahlen bezeichnen, in folgender Weise ausdrücken:

$1 + 1$; $2 + 2$; $3 + 3$; $4 + 4$; $5 + 5$; $6 + 6$ . . .

In der zweiten Verbindung muss ein zweiatomiges Element, in der dritten ein dreiatomiges Element enthalten sein,

da dieselben sich sonst in einfachere Verbindungen spalten würden. Als Repräsentanten dieser einfachsten Verbindungsformen wählt man gewöhnlich folgende Grundformen oder Typen:

$$H + H; \quad H_2O; \quad H_3N; \quad H_4C.$$

Die einfachste neutrale Verbindung zwischen einem zweiatomigen und einem dreiatomigen Körper hat die Form 2 . 3 + 3 . 2, also z. B.:

$$P_2O_3; \quad Sb_2O_3.$$

In diesen Grundformen kann nun H durch einatomige, O durch zweiatomige, N durch dreiatomige, C durch vieratomige Körper vertreten werden, und zwar nicht nur durch die Elemente, sondern auch durch zusammengesetzte Atome. Solche zusammengesetzte Körper, welche in die Typen als Vertreter für H, O, N oder C eingeführt werden können, nennt man zusammengesetzte Radicale. Aus der unorganischen Chemie führen wir folgende Beispiele an:

| Radical | | | von dem Typus |
|---|---|---|---|
| $NO_2$ | der | Salpetersäure . . . . . $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}$ | . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ |
| $NH_4$ | „ | Ammoniumsalze . . . . $\left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}$ | . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ |
| $SO_2$ | „ | Schwefelsäure . . . . . $SO_2.O$ | . . . . . $H_2O$ |
| $CO$ | „ | Kohlensäure . . . . . $CO.O$ | . . . . . $H_2O$ |
| $CN$ | „ | Cyanverbindungen . . . $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}$ | . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ |
| $PO$ | des | Phosphoroxychlorids . . $POCl_3$ | . . . . . $NH_3$. |

Diese Radicale vertreten, wie die einfachen Körper, entweder 1, 2, 3 . . . Atome Wasserstoff, und sie werden hiernach als einatomige, zweiatomige, dreiatomige, vieratomige . . . Radicale unterschieden.

Ausser den vorher angeführten Haupttypen erhält man durch Verbindung der Typenmoleküle unter einander weitere, zusammengesetztere Typen. Man kann diese auf verschiedene Weise von einander ableiten, entweder durch Vereinigung von Verbindungen derselben Grundform, oder durch Zusammentreten verschiedener Grundformen. Da inzwischen schon die Haupttypen sämmtlich als durch Vereinigung der ersten Grundform entstanden betrachtet werden können, so besteht zwischen beiden Betrachtungsweisen kein wesentlicher Unterschied. Aehn-

lich wie man z. B. den dritten Typen, $NH_3$, durch Zusammentreten von $3(H+H)$ oder von $(H+H)+(H_2+H_2)$ entstanden betrachten kann, ist es gleichgültig, ob man den Typen $5+5$ durch Vereinigung von $5(H \,.\, H)$ oder von $(H_3 \,.\, H_3)+(H_2 \,.\, H_2)$ gebildet ansehen will. Bei solcher Vereinigung bedarf es indessen stets mehratomiger Radicale, welche die Typen zusammenhalten.

Gewöhnlich unterscheidet man zwischen den polymeren Typen und den Combinationstypen, wobei erstere durch Vereinigung von Molekülen derselben Typen, letztere durch Zusammentreten verschiedener Typen entstanden betrachtet werden.

Gehen wir von den drei ersten Typen aus, so hat man folgende polymere Typen:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad H_3\,N$$

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$$

$$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$$

$$\begin{matrix}.\\.\\.\\.\end{matrix} \qquad \begin{matrix}.\\.\\.\\.\end{matrix} \qquad \begin{matrix}.\\.\\.\\.\end{matrix}$$

Von den zahlreichen Combinationstypen führen wir beispielsweise an:

$$\left.\begin{matrix}H\\\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\\left\{\begin{matrix}H\\H_3N\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\\left\{\begin{matrix}H\\H_3N\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\\left\{\begin{matrix}H_2\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\\left\{\begin{matrix}H_3\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2\,O$$

## Constitution der organischen Stoffe.

40. Wir haben schon zu Anfang angeführt, dass man in den organischen Stoffen zusammengesetzte kohlenstoffhaltige Radicale, sogenannte organische Radicale, annimmt, und wir wollen jetzt die Theorien weiter entwickeln, welche man über die nähere Zusammensetzungsweise (Constitution) derselben aufgestellt hat.

Die organischen Radicale sind Atomgruppen, welche sich durch doppelte Zersetzung oder durch Vertretung auswechseln lassen. Sie bieten dem Angriffe chemischer Kräfte einen in der Regel grösseren Widerstand dar als die ganze Verbindung, so dass letztere eine Zersetzung erleiden kann, ohne dass das organische Radical eine Veränderung erfährt. In gewissen Fällen (bei der Substitution) wird jedoch im Gegentheil das organische Radical verwandelt, ohne aus seiner Verbindung mit den anderen Stoffen zu treten.

Die organischen Radicale entsprechen in ihren Eigenschaften den unorganischen Elementen und Radicalen, und sie werden in ähnlicher Verbindungsweise wie diese in den Verbindungen angenommen. Aehnlich wie man in dem Salpeter Salpetersäure mit Kali verbunden annehmen kann, was man durch die Schreibweise $KO \cdot NO_5$ auszudrücken übereingekommen ist, wird in dem Salpeteräther Aethyloxyd $(C_4H_5O)$ in Verbindung mit Salpetersäure angenommen, so dass die Formel desselben $(C_4H_5)O \cdot NO_5$ geschrieben wird. Wenn man die Formel des unterchlorigsauren Kalis $KO \cdot ClO$ schreibt, so wird man entsprechend dem cyansauren Kali die Formel $KO \cdot (C_2N)O$ geben. Der Alkohol wird, dem Kalihydrat $KO \cdot HO$ entsprechend, als Aethyloxydhydrat bezeichnet und erhält die Formel $(C_4H_5)O \cdot HO$.

41. Bei den organischen Verbindungen hat man in neuerer Zeit die Typentheorie, welche wir im Vorhergehenden für die unorganischen Verbindungen entwickelt haben, häufig angewendet. Wir haben gezeigt, dass man als Haupttypen folgende Verbindungen gewählt hat:

| Erste Grundform | Zweite Grundform | Dritte Grundform | |
|---|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ | $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | (primäre Typen). |

Hieran schliessen sich die polymeren Typen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ | $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | (secundäre Typen). |
| $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ | $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ | (tertiäre Typen). |

Ferner kann man eine grosse Anzahl von Combinationstypen annehmen, wie z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}H\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Von diesen Typen ausgehend, kann man die organischen Verbindungen ableiten, indem der typische Wasserstoff ganz oder theilweise durch organische Radicale vertreten wird. Ein anderer Theil des typischen Wasserstoffs kann ferner durch anorganische Radicale vertreten sein. In gleicher Weise lässt sich der Sauerstoff durch Schwefel, Selen oder Tellur, der Stickstoff durch Phosphor, Arsen oder Antimon ersetzen.

Die organischen Radicale sind, wie wir dies für die unorganischen Radicale und die Elemente anführten, entweder einatomig, zweiatomig, dreiatomig oder vieratomig*).

Einatomige Radicale, deren Atom 1 Atom Wasserstoff äquivalent ist und solches zu vertreten vermag, sind z. B.:

Methyl $C_2H_3$; Aethyl $C_4H_5$; Amyl $C_{10}H_{11}$; Phenyl $C_{12}H_5$; Cyan $C_2N = Cy$; Acetyl $C_4H_3O_2$; Benzoyl $C_{14}H_5O_2$.

Zweiatomige Radicale, deren Atom 2 Atomen Wasserstoff äquivalent ist, sind z. B.:

Elayl $C_4H_4$; Succinyl $C_8H_4O_4$; Salicyl $C_{14}H_4O_2$; Glycolyl $C_4H_2O_2$; Dicyan $C_4N_2 = Cy_2$; Carbonyl $C_2O_2$; Sulfocarbonyl $C_2S_2$; Sulfuryl $S_2O_4$.

Dreiatomige Radicale, deren Atom 3 Atomen Wasserstoff äquivalent ist, sind z. B.:

Formonyl $C_2H$; Acetonyl $C_4H_3$; Glyceryl $C_6H_5$; Citryl $C_{12}H_5O_8$; Tricyan $C_6N_3 = Cy_3$; Phosphoryl $PO_2$.

Vieratomige Radicale, deren Atom 4 Atomen Wasserstoff äquivalent ist, z. B.:

Tartryl $C_8H_2O_4$.

42. Durch Einführung dieser Radicale in die verschiedenen Typen erhält man zahlreiche Verbindungen, von welchen wir einige anführen wollen:

---

*) Wir bezeichnen die Anzahl der Aequivalente in dem Atom der organischen Radicale durch Striche über der Formel derselben.

I. Von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ leiten wir ab:

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff; Vertretung von H durch $C_4H_5$ (Aethyl).

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$ Aethylamyl; Vertretung von H durch $C_4H_5$ und H durch $C_{10}H_{11}$ (Amyl).

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Aethylchlorür; Vertretung von H durch $C_4H_5$ und H durch Cl.

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Benzoylwasserstoff; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl).

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ Benzoylchlorid; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ und H durch Cl.

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$ Benzophenon; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ und H durch $C_{12}H_5$ (Phenyl).

Von der secundären Grundform $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\J_2\end{matrix}\right\}$ Elayljodid; Vertretung von $H_2$ durch $C_4H_4$ (Elayl) und $H_2$ durch $J_2$.

$\left.\begin{matrix}Cy_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ flüssiges Chlorcyan; Vertretung von $H_2$ durch $Cy_2$ (Dicyan) und $H_2$ durch $Cl_2$.

$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ Succinylchlorid; Vertretung von $H_2$ durch $C_8H_4O_4$ (Succinyl) und $H_2$ durch $Cl_2$.

Von der tertiären Grundform $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ kann man ableiten:

$\left.\begin{matrix}C_2H\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ Chloroform; Vertretung von $H_3$ durch $C_2H$ (Formonyl) und $H_3$ durch $Cl_3$.

$\left.\begin{matrix}Cy_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ festes Chlorcyan; Vertretung von $H_3$ durch $Cy_3$ (Tricyan) und $H_3$ durch $Cl_3$.

$\left.\begin{matrix}Cy_3\\Cl_2\\H\end{matrix}\right\}$ Chlorcyanwasserstoff; Vertretung von $H_3$ durch $Cy_3$ (Tricyan) und $H_2$ durch $Cl_2$.

43. II. Von der zweiten Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Alkohol; Vertretung von H durch $C_4H_5$ (Aethyl).

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Methyläthyläther; Vertretung von H durch $C_2H_3$ (Methyl) und H durch $C_4H_5$.

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Aether; Vertretung von 2H durch $2C_4H_5$.

$\left.\begin{matrix}C_4H_4\end{matrix}\right\}O_2$ Glycoläther; Vertretung von 2H durch $C_4H_4$ (Elayl).

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Benzoësäure; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl).

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$ benzoësaures Kali; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ und H durch K.

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Benzoësäureanhydrid; Vertretung von 2H durch $2C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl).

$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Bernsteinsäureanhydrid; Vertretung von 2H durch $C_8H_4O_4$ (Succinyl).

Von der secundären Grundform $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Glycolalkohol; Vertretung von $H_2$ durch $C_4H_4$ (Elayl).

$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ Glycoläthyläther; Vertretung von $H_2$ durch $C_4H_4$ (Elayl) und $H_2$ durch $2(C_4H_5)$ (Aethyl).

$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Bernsteinsäure (Succinylsäure); Vertretung von $H_2$ durch $C_8H_4O_4$ (Succinyl).

$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\,.\,K\end{matrix}\right\}O_4$ saures bernsteinsaures Kali; Vertretung von $H_2$ durch $C_8H_4O_4$ und H durch K.

$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_4$ neutrales bernsteinsaures Kali; Vertretung von $H_2$ durch $C_8H_4O_4$ und $H_2$ durch $K_2$.

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{II}{H}_4O_4 \\ (C_4\overset{I}{H}_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Bernsteinäther; Vertretung von $H_2$ durch $C_8\overset{II}{H}_4O_4$ und $H_2$ durch $2(C_4\overset{I}{H}_5)$.

$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{II}{H}_4O_2 \\ H\,.\,C_4\overset{I}{H}_5 \end{matrix}\right\} O_4$ Aethersalicylsäure; Vertretung von $H_2$ durch $C_{14}\overset{II}{H}_4O_2$ (Salicyl) und H durch $C_4\overset{I}{H}_5$ (Aethyl).

Von der tertiären Grundform $\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ kann man ableiten:

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ Cyanursäure; Vertretung von $H_3$ durch $Cy_3$ (Tricyan).

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_6$ saures cyanursaures Kali; Vertretung von $H_3$ durch $Cy_3$ und H durch K.

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_6$ saures cyanursaures Kali; Vertretung von $H_3$ durch $Cy_3$ und $H_2$ durch $K_2$.

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ Ag_3 \end{matrix}\right\} O_6$ neutrales cyanursaures Silberoxyd; Vertretung von $H_3$ durch $Cy_3$ und $H_3$ durch 3 Ag.

$\left.\begin{matrix} C_6\overset{III}{H}_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ Glycerin; Vertretung von $H_3$ durch $C_6\overset{III}{H}_5$ (Glyceryl).

$\left.\begin{matrix} H.(C_4\overset{I}{H}_3O_2)_2 \\ C_6\overset{III}{H}_5 \end{matrix}\right\} O_6$ Diacetin; Vertretung von $H_3$ durch $C_6\overset{III}{H}_5$ und $H_2$ durch $2(C_4\overset{I}{H}_3O_2)$ (Acetyl).

$\left.\begin{matrix} (C_4\overset{I}{H}_3O_2)_3 \\ C_6\overset{III}{H}_5 \end{matrix}\right\} O_6$ Triacetin; Vertretung von $H_3$ durch $C_6\overset{III}{H}_5$ und $H_3$ durch $3C_4\overset{I}{H}_3O_2$.

$\left.\begin{matrix} P\overset{III}{O}_2 \\ (C_4\overset{I}{H}_5)_3 \end{matrix}\right\} O_6$ Phosphorsäureäther; Vertretung von $H_3$ durch $P\overset{III}{O}_2$ (Phosphoryl) und $H_3$ durch $3C_4\overset{I}{H}_5$.

$\left.\begin{matrix} P\overset{III}{O}_2 \\ H.(C_4\overset{I}{H}_5)_2 \end{matrix}\right\} O_6$ Biätherphosphorsäure, Vertretung von $H_3$ durch $P\overset{III}{O}_2$ und 2 H durch $2C_4\overset{I}{H}_5$.

$\left.\begin{matrix} P\overset{III}{O}_2 \\ H_2(C_4\overset{I}{H}_5) \end{matrix}\right\} O_6$ Aetherphosphorsäure; Vertretung von $H_3$ durch $P\overset{III}{O}_2$ und H durch $C_4\overset{I}{H}_5$.

Von der quaternären Grundform $\left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ kann man ableiten:

$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_8}H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ Weinsäure; Vertretung von $H_4$ durch $C_8H_2O_4$ (Tartryl).

$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_8}H_2O_4\\H_2K_2\end{matrix}\right\}O_8$ neutrales weinsaures Kali.

$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_8}H_2O_4\\\overset{III}{Sb}K\end{matrix}\right\}O_8$ Brechweinstein (bei 200° getrocknet); Vertretung von $H_4$ durch $C_8H_2O_4$, von $H_3$ durch Sb und H durch K.

44. III. Von der dritten Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin; Vertretung von H durch $C_4H_5$.

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ Diäthylamin; Vertretung von 2H durch $2C_4H_5$.

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin; Vertretung von 3H durch $3C_4H_5$.

$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Acetamid; Vertretung von H durch $C_4H_3O_2$ (Acetyl).

$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\Hg\end{matrix}\right\}N$ Quecksilberacetamid; Vertretung von H durch $C_4H_3O_2$ und H durch Hg.

$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N$ Diacetamid; Vertretung von 2H durch $2C_4H_3O_2$.

$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ Aethyldiacetamid; Vertretung von 2H durch $2C_4H_3O_2$ und H durch $C_4H_5$.

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{II}{H}_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$ N Succinimid; Vertretung von 2H durch $C_8\overset{II}{H}_4O_4$ (Succinyl).

$\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{III}{H}_7 \end{matrix}\right\}$ N Picolin; Vertretung von 3H durch $C_{12}\overset{III}{H}_7$ (unbenanntes Radical).

Von der secundären Grundform $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{II}{H}_4O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ $N_2$ Succinamid; Vertretung von $H_2$ durch $C_8\overset{II}{H}_4O_4$ (Succinyl).

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{II}{H}_4O_4 \\ (C_{12}\overset{I}{H}_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ $N_2$ Diphenylsuccinamid; Vertretung von $H_2$ durch $C_8\overset{II}{H}_4O_4$ und $H_2$ durch $2\,C_{12}\overset{I}{H}_5$ (Phenyl).

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{II}{H}_4O_4 \\ C_8\overset{II}{H}_4O_4 \\ C_8\overset{II}{H}_4O_4 \end{matrix}\right\}$ $N_2$ Trisuccinamid; Vertretung von $3H_2$ durch $3\,C_8\overset{II}{H}_4O_4$.

$\left.\begin{matrix} C_4\overset{III}{H}_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}$ $N_2$ Acediamin; Vertretung von $H_3$ durch $C_4\overset{III}{H}_3$ (Acetonyl).

Von der tertiären Grundform $\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$ kann man ableiten:

$\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{III}{H}_5O_8 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}$ $N_3$ Citramid; Vertretung von $H_3$ durch $C_{12}\overset{III}{H}_5O_8$ (Citryl).

$\left.\begin{matrix} C_6\overset{III}{H}_5 \\ C_6\overset{III}{H}_5 \\ C_6\overset{III}{H}_5 \end{matrix}\right\}$ $N_3$ Cyanäthin; Vertretung von $3H_3$ durch $3\,C_6\overset{III}{H}_5$ (Glyceryl?).

45. Wir wollen auch an einigen Beispielen zeigen, wie man die den gemischten Typen zuzurechnenden Verbindungen constituirt betrachten kann:

Von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ kann man ableiten:

$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Sulfophenylsäure; Vertretung von H durch $C_{12}H_5$ (Phenyl) und $H_2$ durch $S_2O_4$ (Sulfuryl, Radical der Schwefelsäure).

$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$ Epichlorhydrin; Vertretung von 3H durch $C_6H_5$ (Glyceryl) und H durch Cl.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsäure*); Vertretung von H durch $C_2H_3$ (Methyl) und 2H durch $C_2O_2$ (Carbonyl).

Von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ leiten wir ab:

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\\C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ chlorwasserstoffsaures Aethylamin; Vertretung von H durch Cl und von H durch $C_4H_5$ (Aethyl).

Von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\O_2$ leiten wir ab:

$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N\\O_2$ Glycocoll; Vertretung von 2H durch $C_4H_2O_2$ (Glycolyl).

$\left.\begin{matrix}H\\C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N\\O_2$ Benzoylsalicylaminsäure; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl) und 2H durch $C_{14}H_4O_2$ (Salicyl).

*) Wir kommen später auf diese Auflösung der gepaarten Radicale in einfachere Radicale zurück.

$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}$ Teträthylammoniumoxydhydrat; Vertretung von 4H durch $4\,C_4H_5$ (Aethyl).

Von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ leiten wir ab:

$\left.\begin{matrix}Cl\\C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Chlorhydrin; Vertretung von 3H durch $C_6H_5$ (Glyceryl) und H durch Cl.

Von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ leiten wir ab:

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\\C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ chlorwasserstoffsaures Acediamin; Vertretung von H durch Cl und 3H durch $C_4H_3$.

46. Wir haben bis jetzt nur die Vertretung des typischen Wasserstoffs in Betrachtung gezogen; es lässt sich aber, wie früher erwähnt, auch der Sauerstoff und Stickstoff der Grundformen durch andere Elemente vertreten. Man erhält hierbei:

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$ Mercaptan (Aethylsulfhydrat);

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$ Schwefeläthyl;

$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S_2$ Schwefelcyanwasserstoffsäure;

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}Se_2$ Selenmercaptan;

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Se_2$ Selenäthyl;

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Te_2$ Telluräthyl;

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}P$ Triäthylphosphin;

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ J \end{matrix}\right\}$ P Phosphäthyliumjodür;

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ Sb Antimontriäthyl (Stibäthyl);

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ Sb Antimontriäthylbichlorür;

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ As Arsenäthyliumchlorür.

Sauerstoff und Stickstoff können endlich auch theilweise durch andere Elemente vertreten werden, wie folgende Beispiele zeigen mögen:

| Typus | | Xanthogensäure | | Typus | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ | $O_4$ | $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ H.C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ | $O_2$ $S_2$ | $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ | $N_2$ | $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_4H_5)_2 \\ C_{12}H_5, C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ N P |

## Chemischer Charakter der organischen Radicale.

47. Die organischen Radicale lassen sich hinsichtlich ihres chemischen Charakters in zwei Classen eintheilen, ähnlich wie dies mit den Elementen der Fall ist; einige entsprechen den Metallen, andere den Metalloïden. Wir können erstere positive, letztere negative nennen. Wie aber bei den Elementen ein allmäliger Uebergang der einen in die andere Art beobachtet wird, so finden wir auch bei den organischen Radicalen intermediäre, welche gegen stark negative Radicale sich den positiven, während sie gegen positive Radicale sich den negativen Radicalen ähnlich verhalten.

Wenn ein negatives Radical den typischen Wasserstoff in der Grundform $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$ zum Theil vertritt, so wird der Rest des typischen Wasserstoffs leichter durch Metalle vertretbar, als wenn dies durch ein positives Radical geschieht; oder mit anderen Worten, erstere bilden Säuren, letztere keine oder sehr schwache Säuren (Alkohole). Wir können daher die negativen Radicale auch Säureradicale, die positiven dagegen Alkoholradicale nennen.

Als Beispiele führen wir an:

| | | |
|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{N}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ | $\left.\begin{matrix}C_6\overset{III}{N_3}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ | $\left.\begin{matrix}C_4\overset{I}{H_3}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Cyansäure | Cyanursäure | Essigsäure |
| $\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{II}{H_5}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ | $\left.\begin{matrix}C_8\overset{II}{H_4}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ | $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{III}{H_5}O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ |
| Benzoësäure | Bernsteinsäure | Citronsäure |
| $\left.\begin{matrix}C_2\overset{II}{H_3}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ | $\left.\begin{matrix}C_4\overset{I}{H_5}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ | $\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{I}{H_7}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Methylalkohol | Aethylalkohol | Benzylalkohol |

| | |
|---|---|
| $\left.\begin{matrix}C_4\overset{I}{H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ | $\left.\begin{matrix}C_6\overset{III}{H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ |
| Aethylenalkohol | Glycerin |

Als intermediäres Radical führen wir das Phenyl, $C_{12}H_5$, an, dessen Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{I}{H_5}\\H\end{matrix}\right\}O_2$, theils als Phenylsäure, theils als Phenyl-Alkohol bezeichnet wird.

Mit Ausnahme des Cyans enthalten alle entschiedenen organischen Säureradicale Sauerstoff (oder Schwefel).

Die Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ ist besonders durch die Eigenschaft charakterisirt, sich mit Säuren zu vereinigen; auch lässt sich der Wasserstoff derselben ganz oder theilweise durch gewisse Metalle vertreten.

Wenn ein Säureradical als Vertreter für Wasserstoff in die Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ eingeführt wird, so vermindert sich die Fähigkeit derselben, sich mit Säuren zu vereinigen, oder sie wird

ganz aufgehoben, während bei dem Eintritt eines Alkoholradicals die Affinität der Verbindung $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ zu Säuren erhalten bleibt, oder sich erhöht.

Die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Acetamid) hat wenig Verwandtschaft zu Säuren, $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N$ (Diacetamid) vereinigt sich nicht mehr mit Säuren, ebensowenig als $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N$ (Succinimid) oder ähnliche Verbindungen.

Dagegen sind

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Methylamin) oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (Diäthylamin)

starke Basen.

Umgekehrt wird in den Verbindungen, welche ein Säureradical enthalten, der Wasserstoff leichter durch Metalle vertreten, als in den anderen. Man kennt z. B.:

$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\Hg\end{matrix}\right\}N$ (Quecksilberacetamid) und $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Ag\end{matrix}\right\}N$ (Silbersuccinimid)

während ähnliche Verbindungen von Methylamin oder Diäthylamin nicht existiren.

## Chemische Metamorphosen der organischen Radicale.

48. Die charakteristische Eigenschaft der organischen Radicale ist die Ueberführung derselben aus einer Verbindung in andere; sie lassen sich in die vorher erwähnten Grundformen als Vertreter für Wasserstoff einführen. Die Umstände, unter welchen diese Verwandlungen stattfinden, sind jedoch nicht genau immer dieselben, wie bei den unorganischen Verbindungen. So erfolgt z. B. auf nassem Wege nicht in allen

Fällen die doppelte Zersetzung, wie bei dem Zusammenkommen unorganischer Salze. Wird Aethylchlorür, $(C_4H_5)Cl$, in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht nicht Chlorsilber und salpetersaures Aethyloxyd (wie dies bei Anwendung eines unorganischen Chlorids der Fall sein würde). Das Aethyljodür, $(C_4H_5)J$, in welchem Aethyl und Jod weniger stark gebunden sind, setzt sich dagegen unter diesen Verhältnissen in Jodsilber und salpetersaures Aethyloxyd um:

$$(C_4H_5)J + AgO \cdot NO_5 = AgJ + (C_4H_5)O \cdot NO_5.$$

Häufiger erfolgt dagegen eine solche doppelte Zersetzung auf trockenem Wege oder unter Mitwirkung von Wärme. Es findet hierbei, ähnlich wie bei den unorganischen Salzen, die Umsetzung in der Weise statt, dass die flüchtigste Verbindung sich bildet, welche sich aus den vorhandenen Radicalen erzeugen kann. Bringt man z. B. ätherschwefelsaures Kali mit Cyankalium oder Schwefelkalium, essigsaurem Kali u. s. w. zusammen, so entsteht in allen Fällen eine flüchtige Aethylverbindung und es bleibt schwefelsaures Kali zurück. So ist zum Beispiel:

$$C_4H_5O \cdot KO \cdot 2SO_3 + KCy = C_4H_5 \cdot Cy + 2(KO \cdot SO_3).$$

Bei diesen Verwandlungen werden natürlich stets äquivalente Mengen gegen einander ausgetauscht; ein einatomiges Radical wechselt seine Stellung mit einem andern einatomigen Radical; ein zweiatomiges gegen ein anderes zweiatomiges oder gegen zwei Atome eines einatomigen Radicals; ein dreiatomiges Radical gegen ein anderes dreiatomiges Radical oder gegen drei Atome von einatomigen Radicalen.

Wir werden an einigen Beispielen dies näher nachweisen.

Austausch einatomiger Radicale:

Zinkäthyl

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$$ Aethyl-wasserstoff)

Acetylchlorid

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$$ (Essigsäure)

Benzoylchlorid

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right\} N$$ (Benzamid)

Benzoëäther

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N \text{ (Benzamid)}$$

Austausch zweiatomiger Radicale:

Elayljodid

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ J_2 \end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\}O_2 = 2\left.\begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} 2C_4H_3O_2 \\ C_4H_4 \end{matrix}\right\}O_4 \text{ (Essigsäure-Glycoläther)}$$

Succinylchlorid

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} 2H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N = 2\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2 \text{ (Succinamid)}$$

Bernsteinsaures Silberoxyd

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\}O_4 + 2\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = 2\left.\begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ 2C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_4 \text{ (Bernsteinäther)}$$

Austausch dreiatomiger Radicale:

Festes Chlorcyan

$$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} + 3\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O_2 = 3\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_6 \text{ (Cyanursäure)}$$

Triacetin

$$\left.\begin{matrix} (C_4H_3O_2)_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O_2 = 3\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ K \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_6 \text{ (Glycerin)}$$

Chemische Metamorphosen finden häufig auch ohne Vertretung durch directes Zusammentreten mehrerer Moleküle zu einem einzigen Molekül statt, sowie umgekehrt ein Molekül in mehrere einzelne Moleküle zerfallen kann.

Elayl vereinigt sich im Sonnenlicht leicht mit Jod zu Elayljodid; Triäthylamin vereinigt sich direct mit Aethyljodür zu Teträthylammoniumjodid.

| | 1 Molekül | | 1 Molekül | | 1 Molekül | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Elayl | $C_4H_4$ | + | $2J$ | = | $C_4H_4J_2$ | Elayljodür |
| Triäthylamin | $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N$ | + | $C_4H_5J$ | = | $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}NJ$ | Teträthylammoniumjodid |

Bernsteinanhydrid $C_8H_4\overset{II}{O_4}\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_8H_4\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Bernsteinsäure

Phenylwasserstoff $C_{12}\overset{I}{H_5}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\} + S_2\overset{II}{O_4}\}O_2 = \left.\begin{matrix}S_2\overset{II}{O_4}\\C_{12}\overset{I}{H_5}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Sulfophenylsäure

Fumarsäure $C_8H_4O_8 + 2H = C_8H_6O_8$ Bernsteinsäure

Cyanamid $C_2H_2N_2 + C_2H_2N_2 = C_4H_4N_4$ Dicyandiamid.

Viele der angeführten Verbindungen zerfallen in der Hitze wieder in die näheren Bestandtheile, aus denen sie zusammengesetzt wurden.

## Substitution.

49. Die organischen Radicale können in ihren Verbindungen Veränderungen erleiden, ohne dass die übrigen Bestandtheile angegriffen werden (ohne dass der Typus eine Veränderung erleidet). Am leichtesten findet dies in der Weise statt, dass ihnen Wasserstoff entzogen, der gleichzeitig durch eine äquivalente Menge von Chlor, Brom, Jod und anderer Radicale vertreten wird. Für diese innerhalb des Radicals stattfindende äquivalente Vertretung wendet man vorzugsweise den Ausdruck Substitution an. Das durch Substitution gebildete neue (secundäre) Radical zeigt in seinen Verbindungsverhältnissen mit dem ursprünglichen (primären) Radical grosse Uebereinstimmung, obgleich auch die Natur des eintretenden Radicals einen, wenngleich geringeren Einfluss auf die Eigenschaften des secundären Radicals ausübt.

Die Stoffe, welche in dieser Weise den Wasserstoff in organischen Radicalen vertreten können, sind hauptsächlich: Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure (welche wir der Kürze halber durch $X = NO_4$ bezeichnen wollen), schweflige Säure, $SO_2$, Amid, $NH_2$.

Die secundären Radicale behalten den Namen des primären Radicals bei, erhalten aber noch einen Zusatz, welcher die Natur und Menge des substituirenden Stoffes bezeichnet, so wie dies auch bei den Trivialnamen der Verbindungen geschieht.

Von dem primären Radical Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, leiten sich z. B. folgende secundäre Radicale ab:

Chlorbenzoyl . . . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$

Bichlorbenzoyl . . . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$

Brombenzoyl . . . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}O_2$

Nitrobenzoyl . . . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\X\end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix}C_{14}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$

Binitrobenzoyl . . . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\X_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix}C_{14}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_2$

Amidobenzoyl . . . . . $C_{14}N\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

In ähnlicher Weise verändert man auch die Trivialnamen der Verbindungen, um die durch Substitution daraus abgeleiteten Producte zu benennen, wenn man keine Rücksicht auf ihre theoretische Constitution nimmt.

Aus Anilin, $C_{12}H_7N$, welches die rationelle Benennung Phenylamin erhält, weil es das Radical Phenyl, $C_{12}H_5$, enthält, leitet man folgende Reihe von Substitutionsproducten ab:

Anilin . . . . . $C_{12}H_7N$

Chloranilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$

Bichloranilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}N$

Trichloranilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}N$

Bromanilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N$

Tribromanilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}N$

Jodanilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\J\end{matrix}\right\}N$

Nitranilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\X\end{matrix}\right\}N$

oder:

Phenylamin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$

Chlorphenylamin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}N$

Bichlorphenylamin . . . . . $\left.\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

Trichlorphenylamin . . . . . $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

Bromphenylamin . . . . . $\left.\begin{matrix} H_4 \\ Br \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

Tribromphenylamin . . . . . $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

Jodphenylamin . . . . . $\left.\begin{matrix} H_4 \\ J \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

Nitrophenylamin . . . . . $\left.\begin{matrix} H_4 \\ X \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

Man bemerkt auch häufig eine Vertretung von Wasserstoff innerhalb des Radicals durch Sauerstoff; die hierdurch entstandenen Radicale erhalten indessen neue eigenthümliche Benennungen:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Radical | Aethyl | $C_4H_5$ | geht über in | | Acetyl | $C_4H_3O_2$ |
| „ | Elayl | $C_4H_4$ | „ | „ | Glycolyl | $C_4H_2O_2$ |
| „ | Glycolyl | $C_4H_2O_2$ | „ | „ | Oxalyl | $C_4O_4$ |

Durch die Substitution von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure oder Sauerstoff wird der Charakter des Radicals um so mehr negativ (oder um so weniger positiv), je grösser die Anzahl der substituirten Atome ist.

## Gepaarte Radicale.

50. Viele organische Radicale, welche wir als Vertreter für Wasserstoff in den Typen annehmen, lassen sich in nähere Bestandtheile zerlegen und können somit als aus einfacheren Radicalen zusammengesetzt betrachtet werden. Umgekehrt kann man zusammengesetzte Radicale aus mehreren Radicalen, die sich vereinigen, bilden. Das Radical Propionyl, $C_6H_5O_2$, zerlegt sich, unter gewissen Umständen, in seinen Verbindungen, in Aethyl, $C_4H_5$, und Verbindungen von Carbonyl, $C_2O_2$, und kann somit als zusammengesetzt aus $C_4H_5 . C_2O_2$ betrachtet werden. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf Ka-

liumäthyl entsteht dagegen eine Verbindung von Propionyl:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}}_{\text{Kaliumäthyl}} + \underbrace{C_2O_2 \cdot O_2}_{\text{Kohlensäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5 \cdot C_2O_2\\K\end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Propionsaures Kali}}$$

Durch Behandlung von Phenylwasserstoff mit wasserfreier Schwefelsäure erhält man die einbasische Sulfophenylsäure, die, wenn man sie wie die anderen einbasischen Säuren von der zweiten Grundform ableitet, das Radical $C_{12}H_5 \cdot S_2O_4$ einschliesst:

$$\underset{\text{Phenylwasserstoff}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{S_2O_4 \cdot O_2} = \underset{\text{Sulfophenylsäure}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 \cdot S_2O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2}$$

Wenn man solche Verbindungen in dieser Weise von möglichst einfachen Typen ableitet, so muss man zusammengesetztere Radicale annehmen, welche man als gepaarte Radicale bezeichnet, und die Verbindung erhält selbst die Bezeichnung gepaarte Verbindung.

Als gepaart bezeichnen wir also diejenigen complicirter zusammengesetzten Radicale, in welchen mehrere einfacher zusammengesetzte Radicale anzunehmen sind.

Obgleich sich die Annahme solcher gepaarten Radicale durch Ableitung der gepaarten Verbindungen von zusammengesetzteren Typen umgehen lässt, so erleichtert sie doch die Nachweisung von Analogien und fasst gewisse ähnliche Verbindungen in einer gemeinsamen Gruppe zusammen.

Die Sulfophenylsäure kann z. B. folgende typische Formeln erhalten:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 \cdot S_2O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2 \text{ nach dem Typus } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\\|\\S_2O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

Ebenso kann die Propionsäure betrachtet werden als:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5 \cdot C_2O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2 \text{ nach dem Typus } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\\|\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

In den Ferrocyanverbindungen kann man das gepaarte Radical $Cy_3Fe$ (Ferrocyan) annehmen; man kann aber auch Cyan und Eisen für sich als Vertreter von typischem Wasserstoff ansehen, was man durch folgende Schreibweise andeutet:

| | Typus | | Typus |
|---|---|---|---|
| $(Cy_3\overset{II}{Fe})\left\{\begin{matrix}\\K_2\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}Cy_3\\Fe\\K_2\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ |

Die erste Formel bezeichnet, dem Uebereinkommen gemäss, die Eigenschaft dieser Verbindungen, $K_2$ gegen 2 Aeq. anderer Metalle oder Wasserstoff auszuwechseln, ohne dass Cyan und Eisen sich trennen; in der zweiten Formel ist diese Eigenschaft nicht ausgedrückt.

### Basicität der organischen Radicale.

51. Wir haben gezeigt, dass 1 Atom der organischen Radicale wie der Elemente 1, 2, 3, 4 . . . . Atomen Wasserstoff äquivalent sein kann, und unterscheiden mithin einatomige, zweiatomige, dreiatomige . . . . Radicale. Die Basicität (die Zahl der Aequivalente in einem Atom) eines Radicals ist ohne Zweifel von der Basicität, Anzahl und Verbindungsart der dasselbe zusammensetzenden näheren Bestandtheile bedingt, doch sind wir gegenwärtig noch nicht im Stande, dieselbe im Voraus aus der Zusammensetzung zu berechnen.

Einige Bemerkungen über sicher beobachtete Regelmässigkeiten wollen wir im Folgenden anführen.

Insofern der Kohlenstoff vieratomig ist, also 1 Atom desselben 4 einatomige Atome (chemische Einheiten) zu binden vermag, so ist das Radical $CH_3$, worin schon 3 Atome Wasserstoff gebunden sind, einatomig, d. h. es vermag noch eine chemische Einheit mit sich zu vereinigen. Aus demselben Grunde ist $CH_2$ zweiatomig und $CH$ dreiatomig.

Wenn mehrere Kohlenstoffatome in einer Verbindung enthalten sind, so kann man sich jedes Atom Kohlenstoff zunächst an ein anderes gebunden denken, wobei je zwei chemische Einheiten verbraucht werden. Enthält daher eine Verbindung $C_2$, so bleiben von den 8 chemischen Einheiten, welche die 2 Atome Kohlenstoff im freien Zustande binden könnten, $8-2=6$ übrig. Kommt hierzu noch 1 Atom Kohlenstoff, so treten wieder 4 chemische Einheiten hinzu; hiervon werden zur Bindung von C an C 2 verbraucht, so dass im Ganzen nur 2 chemische

Einheiten hinzukommen. $\overset{\text{IV}}{C}_3$ kann mithin $6 + 2 = 8$ chemische Einheiten aufnehmen. Oder allgemein, beträgt die Zahl der chemischen Einheiten, welche $\overset{\text{IV}}{C}_n$ zu binden vermag, $4 + (n - 1)2 = 2 + 2n$.

Dies stimmt in vielen Fällen mit der Erfahrung, dagegen giebt es eine grosse Anzahl von Verbindungen (Phenyl- und ähnliche Verbindungen), für welche obige Bemerkung nicht gilt.

In den sogenannten gepaarten Radicalen, welche ein positives und ein negatives Radical enthalten, ist die Basicität gleich der Differenz der Basicitäten der dasselbe zusammensetzenden Radicale.

Das Radical

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sulfophenyl . . . | $C_{12}\overset{\text{I}}{H}_5 . S_2\overset{\text{II}}{O}_4$ | ist | einatomig | $2 - 1 = 1$ |
| Ferrocyan . . . . | $\overset{\text{III}}{Cy}_3\overset{\text{I}}{Fe}$ | „ | zweiatomig | $3 - 1 = 2$ |
| Acetyl . . . . . | $C_2\overset{\text{I}}{H}_3 . C_2\overset{\text{II}}{O}_2$ | „ | einatomig | $2 - 1 = 1$ |
| Kakodyl . . . | $(C_2\overset{\text{I}}{H}_3)_2\overset{\text{III}}{As}$ | „ | „ | $3 - 2 = 1$ |
| Stibmethylium . . | $(C_2\overset{\text{I}}{H}_3)_4\overset{\text{III}}{Sb}$ | „ | „ | $4 - 3 = 1$ |
| der Methionsäure | $C_2\overset{\text{II}}{H}_2 . 2(S_2\overset{\text{II}}{O}_4)$ | „ | zweiatomig | $4 - 2 = 2$ |

Die Basicität eines Radicals erleidet durch Substitution, wobei der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge anderer Radicale vertreten wird, keine Veränderung; im Falle jedoch der Ersatz für Wasserstoff nicht zu gleichen Aequivalenten erfolgt, verändert sich die Basicität.

Das Phenyl, $C_{12}H_5$, ist, wie das Chlorphenyl, $C_{12}H_4Cl$, Bichlorphenyl, $C_{12}H_3Cl_2$, oder Trichlorphenyl, $C_{12}H_2Cl_3$, einatomig.

Aethyl, $C_4H_5$, und Acetyl, $C_4H_3O_2$, sind einatomige Radicale.

Da wir alle Verbindungen von Multiplen des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ableiten können, also von $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}$, worin $H_n$ durch n-atomige Radicale vertreten ist, so muss der typische Wasserstoff die Basicität des organischen Radicals bedingen. Für jedes Atom des typischen Wasserstoffs, welches in das organische Radical übertritt, vermindert sich mithin die Basicität des organischen Radicals um eine Einheit. Bezeichnet $A^n$ ein n-atomiges Radical, so ist $(A^n + H)$ (n-1)atomig, $(A^n + H_2)$ ist (n-2)atomig, $A + H_3$ dagegen (n-3)atomig. Es ist nämlich:

$$\left.\begin{matrix}A^n\\H^n\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}A^n + H\\H_{n-1}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}A^n + H_2\\H_{n-2}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}A^n + H_3\\H_{n-3}\end{matrix}\right\} \cdots$$

So ist das Radical Glyceryl, $C_6H_5$, dreiatomig, Propylen, $C_6H_6$, zweiatomig, Propyl, $C_6H_7$, einatomig.

Vermehrt sich dagegen der typische Wasserstoff (oder die denselben vertretenden Atome) um 1 oder 2 Aeq., so erhöht sich die Basicität des organischen Radicals um 1 oder 2 Aeq. Es kann dies entweder in der Weise stattfinden, dass aus dem organischen Radical Wasserstoff (oder denselben vertretende Atome) zu dem typischen Wasserstoff übertritt, oder auch ohne Veränderung der Zusammensetzung des organischen Radicals.

Folgende Beispiele werden dies näher zeigen:

Das einatomige Radical Chloracetyl, $C_4\overset{I}{H}_2ClO_2$, geht durch Verlust von Chlor in das zweiatomige Glycolyl, $C_4H_2O_2$, über, bei folgender Einwirkung:

$$\left.\begin{matrix}C_4\overset{I}{H}_2ClO_2\\H\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}C_4\overset{II}{H}_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Allylbromid, $(C_6\overset{I}{H}_5)Br$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Brom in Glyceryltribromid, $(C_6\overset{III}{H}_5)Br_3$; letzteres giebt mit Kalihydrat Glycerin:

$$(C_6\overset{III}{H}_5)Br_3 + 3\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}C_6\overset{III}{H}_5\\H_3\end{matrix}\right\} O_6 + 3\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}$$

Das einatomige Radical Allyl, $C_6H_5$, ist hierbei ohne Veränderung der Zusammensetzung in das dreiatomige Glyceryl übergegangen.

Man kann sich diesen Uebergang allgemein in folgender Weise darstellen. Das Molekül $\left.\begin{matrix}\overset{I}{A}\\H\end{matrix}\right\}$ geht durch Vereinigung mit $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ in $\left.\begin{matrix}\overset{III}{A}\\H_3\end{matrix}\right\}$ über; ebenso kann $\left.\begin{matrix}\overset{II}{A}\\H_2\end{matrix}\right\}$ durch Vereinigung mit $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ in $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{A}\\H_4\end{matrix}\right\}$ übergehen. Einatomige Radicale können in dieser Weise in dreiatomige, zweiatomige in vieratomige Radicale übergehen, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern, und umgekehrt, im Falle mit starken Affinitäten begabte Moleküle einwirken.

## Isolirung der Radicale.

52. Es gelingt in manchen Fällen leicht, die Radicale aus ihren Verbindungen abzuscheiden; aber in den meisten Fällen ist die Verbindung der Radicale mit den Elementen, z. B. Sauerstoff, Chlor u. s. w., so innig, dass man energischer Mittel bedarf, um sie zu trennen, wobei denn auch gewöhnlich das zusammengesetzte Radical selbst zerfällt. Setzt man das Jodäthyl dem directen Sonnenlicht aus, so zerfällt es allmälig in Jod und Aethyl; man kann das Aethyl aus derselben Verbindung auch dadurch abscheiden, dass man das Jodäthyl mit einem Metall, z. B. Zink, auf 150° bis 160° C. erhitzt; es bildet sich Jodzink und Aethyl wird frei.

Da das einfachste Molekül dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ entspricht, so müssen die einatomigen Radicale im freien Zustande aus zwei Atomen bestehen. Das freie Aethyl hat hiernach die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ während das Atom des Aethyls in seinen Verbindungen aus $C_4H_5$ besteht.

Zweiatomige Radicale können dagegen für sich existiren, da ihr Atom die zwei Atome Wasserstoff in dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ zu vertreten vermag. Das Radical Elayl, $C_4H_4$, hat daher im freien Zustande, wie in seinen Verbindungen, dieselbe Formel, oder sein Atom ist zugleich ein Molekül.

Die Radicale zeigen im isolirten Zustande theils grosse Neigung, sich mit Elementen unmittelbar zu vereinigen, theils nur sehr geringe, oder keine. Während das Cyan sich mit Metallen direct vereinigen lässt, und das Kakodyl bei gewöhnlicher Temperatur sich lebhaft mit Sauerstoff verbindet (verbrennt), sind die Radicale, welche in ihren chemischen Eigenschaften sich dem Wasserstoff oder den edlen Metallen nähern, nicht unmittelbar mit Sauerstoff oder anderen Metalloïden zu vereinigen, so wenig wie dies gewöhnlich mit den edlen Metallen der Fall ist. Hierbei tritt noch das Hinderniss ein, dass man keine zu hohe Temperatur anwenden darf, weil durch diese das organische Radical selbst zerstört wird, und Sauerstoff oder Chlor grössere Verwandtschaft zu den einzelnen Elementen des zusammengesetzten Radicals erhält, als zu dem ganzen Radical.

## Isomere Körper.

53. Es giebt viele organische Stoffe, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften aber von einander verschieden sind. Solche Stoffe nennt man im Allgemeinen isomere Körper (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt).

Man hat hierbei indessen ganz verschiedene Fälle zu unterscheiden. Man kennt viele Körper, welche dieselbe chemische Formel besitzen, insofern die Anzahl der in einem Molekül enthaltenen Elementaräquivalente dieselbe ist, in welchen aber die Ordnungsweise der einzelnen Elemente eine ganz verschiedene ist. Es sind dies Verbindungen, welche durch Zusammentreten verschiedener näheren Bestandtheile entstanden sind, so dass dieselben die nämliche empirische Formel, aber verschiedene rationelle Formeln besitzen. Man bezeichnet diese Körper mit dem Namen metamere Körper. Das ameisensaure Aethyloxyd (Ameisensäure-Aethyläther) und das essigsaure Methyloxyd (Essigsäure-Methyläther) besitzen die Formel $C_6H_6O_4$; aber sie enthalten ganz verschiedene nähere Bestandtheile. Sie bestehen nämlich aus:

| | |
|---|---|
| Ameisensäure . . $C_2HO_3$ | Essigsäure . . . . $C_4H_3O_3$ |
| und Aethyloxyd . $C_4H_5O$ | und Methyloxyd . $C_2H_3O$ |
| $C_6H_6O_4$ | $C_6H_6O_4$ |

oder auch:

| | |
|---|---|
| Ameisensäure- $C_2HO_2$ | Essigsäure- . . $C_4H_3O_2$ |
| Aethyläther . $C_4H_5$ $\Big\}O_2$ | Methyläther . $C_2H_3$ . $\Big\}O_2$ |
| $C_6H_6O_4$ | $C_6H_6O_4$ |

Salpetrigsaures Aethyloxyd, Glycocoll und Methylurethan haben gemeinsam die empirische Formel: $C_4H_5NO_4$. Ersteres enthält als näheren Bestandtheil ein Oxyd des Stickstoffs, in letzteren ist der Stickstoff in der Verbindungsweise des Ammoniaks. Wir geben folgende rationelle Formeln, welche die Unterschiede hervorheben:

| Salpetrigsaures Aethyloxyd | Glycocoll | Methylurethan |
|---|---|---|
| $C_4H_5O.NO_3$ | $C_4H_2(NH_2)O_3 + HO$ | $C_2(NH_2)O_3 + C_2H_3O$ |
| oder $\left.\begin{matrix}N\,O_2\\ \vert\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ | $\left.\begin{matrix}H_2\\ \vert\vert\\ C_4H_2O_2\\ \vert\\ H\end{matrix}\right\}N$ $\Big\}O_2$ | $\left.\begin{matrix}H_2\\ \vert\vert\\ C_2O_2\\ \vert\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}N$ $\Big\}O_2$ |

Eine zweite Classe isomerer Stoffe besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung, aber verschiedene empirische Formeln, insofern die Anzahl der in einem Molekül der Verbindung enthaltenen Elementar-Aequivalente verschieden ist. Die Formeln dieser Stoffe sind entweder Vielfache von einander, oder sie lassen sich durch Multiplication mit einer ganzen Zahl von einer einfacheren Formel ableiten. Derartige isomere Körper erhalten die nähere Bezeichnung polymere Verbindungen.

Die Formel des Aldehyds ist $C_4H_4O_2$, die des Essigäthers $C_8H_8O_4$, also das Doppelte der ersten. Aldehyd und Essigäther sind daher polymere Verbindungen.

Eine sehr zahlreiche Gruppe polymerer Verbindungen bilden die Kohlenwasserstoffe, deren Formel ein Vielfaches von der Formel $C_2H_2$ ist, wie z. B.:

| | |
|---|---|
| Oelbildendes Gas (Elayl) . . . | $C_4H_4$ |
| Propylen . . . . . | $C_6H_6$ |
| Butylen . . . . . | $C_8H_8$ |
| Amylen . . . . . | $C_{10}H_{10}$ |
| Ceten . . . . . | $C_{32}H_{32}$ |

u. s. w.

Eine dritte Classe isomerer Stoffe besitzt dieselbe empirische Formel und auch dieselbe rationelle Formel, insoweit man sie wenigstens kennt. Man kann in diesen Fällen die Ursache der Verschiedenheit nicht angeben, und obgleich man auch hier annimmt, dass die kleinsten Theilchen der Verbindungen in verschiedener Weise geordnet seien, so kennt man doch die Verschiedenheit der Anordnung nicht näher. Man nennt derartige Verbindungen isomere im engeren Sinn.

Viele ätherische Oele besitzen die Formel $C_{20}H_{16}$, wie Terpentinöl, Citronenöl, Wachholderbeeröl u. s. w.; dieselben unterscheiden sich nicht nur durch verschiedene physikalische, sondern auch durch chemische Eigenschaften, und sie sind daher, da sie weder als metamere noch als polymere Verbindungen betrachtet werden können, isomere im engeren Sinn.

Zuckersäure und Schleimsäure, zwei Säuren von sehr verschiedenen Eigenschaften, haben beide die Formel $C_{12}H_{10}O_{16}$; sie sättigen gleich viel Basis und geben deshalb auch gleich zusammengesetzte Salze. Sie sind daher auch isomer im engeren Sinn.

Es ist indessen wahrscheinlich, dass viele im engeren Sinn isomere Körper, vielleicht alle, wenn man ihre Zusammensetzungsweise genauer kennen lernt, sich als metamere oder polymere Körper erweisen werden.

## Homologe Reihen.

54. Es ist bekannt, dass entsprechend zusammengesetzte unorganische Verbindungen in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen. Die Schwefelsäure, $SO_3$, hat in ihren chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der Selensäure, $SeO_3$, die schweflige Säure, $SO_2$, mit der selenigen Säure, $SeO_2$. In derselben Weise zeigen auch die Verbindungen vieler zusammengesetzten Radicale grosse Uebereinstimmung in den chemischen Eigenschaften. Es ist dies besonders bei solchen Radicalen der Fall, deren Formeln um $C_2H_2$ oder $n(C_2H_2)$ verschieden sind, und daher kommt es, dass im Allgemeinen alle Verbindungen derselben Natur (Constitution), deren Formeln um $C_2H_2$ oder ein Vielfaches davon differiren, grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten besitzen. Solche Körper nennt man homologe Körper.

Um die grosse Anzahl der organischen Verbindungen besser übersehen zu können, hat man daher alle Verbindungen derselben Natur (Säuren, Basen, indifferente Körper) in Reihen zusammengestellt, in welchen die Formel jedes folgenden Gliedes von der des vorhergehenden um $C_2H_2$ verschieden ist. Die verschiedenen Glieder dieser homologen Reihen besitzen eine gewisse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften, welche übrigens um so kleiner ist, je weiter zwei Glieder von einander abstehen, oder je grösser die Differenz in ihrer chemischen Formel ist.

Eine der am vollständigsten bekannten homologen Reihen ist die durch die allgemeine Formel dargestellte Säurenreihe: $C_{2n}H_{2n}O_4$, worin n jede ganze Zahl 1, 2, 3 . . . . bedeuten kann.

Wir wollen hier nur einige Glieder dieser Reihe anführen:

| | |
|---|---|
| Ameisensäure . . . . . | $C_2 H_2 O_4$ |
| Essigsäure . . . . . | $C_4 H_4 O_4$ |
| Propionsäure . . . . . | $C_6 H_6 O_4$ |
| Buttersäure . . . . . | $C_8 H_8 O_4$ |
| . . . . . | |
| Margarinsäure . . . . | $C_{32} H_{32} O_4$ |
| Stearinsäure . . . . . | $C_{36} H_{36} O_4$ |
| Cerotinsäure . . . . . | $C_{54} H_{54} O_4$ |
| Melissinsäure . . . . . | $C_{60} H_{60} O_4$ |

Die Eigenschaften der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sind einander sehr ähnlich, aber sie weichen von denen der höheren Glieder der Reihe ziemlich ab, obwohl auch hier noch viele Beziehungen unverändert sich erhalten haben. Margarinsäure und Stearinsäure, zwei nahe stehende Glieder, sind einander wieder sehr ähnlich, und ebenso Cerotin- und Melissinsäure.

## Regelmässigkeiten des Siedepunktes homologer Körper.

55. Man hat die sehr wichtige Beobachtung gemacht, dass der Siedepunkt mancher homologer Körper um $19 \times n^0$ steigt, wenn die chemische Formel um $C_{2n} H_{2n}$ zunimmt, oder mit anderen Worten: für je $C_2 H_2$, welche eine solche Verbindung mehr enthält als eine andere, liegt der Siedepunkt um $19^0$ höher. Die Ameisensäure siedet bei $100^0$, die Essigsäure bei $119^0$, die Propionsäure bei $138^0$, die Buttersäure bei $157^0$ u. s. w.

| | Formel | | Siedepunkt |
|---|---|---|---|
| Ameisensäure | $C_2H_2O_4$ | . . . . . | $100^0$ |
| Essigsäure | $C_4H_4O_4 = C_2H_2O_4 +$ | $C_2H_2$ | $119 = 100 + 19$ |
| Propionsäure | $C_6H_6O_4 = C_2H_2O_4 + 2(C_2H_2)$ | | $138 = 100 + 2.19$ |
| Buttersäure | $C_8H_8O_4 = C_2H_2O_4 + 3(C_2H_2)$ | | $157 = 100 + 3.19$ |

Es gilt dieses, wie erwähnt, nur für homologe Körper, solche also, welche von derselben Natur sind. Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und essigsaures Methyloxyd, $C_6H_6O_4$, sind auch um $C_2H_2$ in ihren Formeln verschieden, aber erstere siedet bei $119^0$, und letzteres bei $55^0$, also um $64^0$ niedriger als erstere. Das essigsaure Aethyloxyd, $C_8H_8O_4$, siedet dagegen bei $74^0$, also um $19^0$ höher als das ihm homologe essigsaure Methyloxyd.

Bei anderen homologen Reihen hat man dagegen eine andere Differenz der Siedepunkte beobachtet:

| | | Siedepunkt | Differenz |
|---|---|---|---|
| Benzol | $C_{12}H_6$ | 80,8° | 22,9 |
| Toluol | $C_{14}H_8$ | 103,7° | 22,5 |
| Xylol | $C_{16}H_{10}$ | 126,2° | 22,2 |
| Cumol | $C_{18}H_{12}$ | 148,4° | 22,3 |
| Cymol | $C_{20}H_{14}$ | 170,7° | |

Hier wurde also für die Zunahme $C_2H_2$ eine Erhöhung des Siedepunkts um etwa 22,5° beobachtet. Bei anderen homologen Verbindungen zeigt sich wieder eine andere, doch stets nahezu constante Differenz der Siedepunkte.

## Künstliche Darstellung organischer Stoffe.

56. Die Stoffe, welche der Chemiker in dem Laboratorium durch geschickte Benutzung der chemischen Kräfte zu bilden versteht, erhalten im Gegensatz zu denen, die in der Natur fertig gebildet sich finden, den Namen „künstlich dargestellt". In diesem Sinne vermag der Chemiker Mineralien künstlich darzustellen, sowie denn auch eine Anzahl der im Pflanzen- und Thierreich sich findenden Stoffe künstlich dargestellt worden ist. Die Zahl derjenigen Verbindungen, welche wir nach dem früher Angeführten zu den organischen rechnen, obwohl sie nicht in der organischen Natur gefunden werden, ist ausserordentlich gross, und übertrifft bei Weitem die Anzahl der natürlich vorkommenden Stoffe.

Bei den meisten Verwandlungen organischer Körper bleibt die Anzahl der Kohlenstoffatome unverändert, oder es entstehen zwei oder mehrere Verbindungen von geringerem Kohlenstoffgehalt.

Hierbei wird das Radical entweder aus einer Verbindung in eine andere übergeführt, oder das Radical selbst erleidet eine Veränderung. Die gepaarten Radicale theilen sich oft in zwei oder mehrere andere, einfachere, von welchen jedes natürlich eine geringere Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthält, als das gepaarte Radical. Primäre Radicale werden in ihren Verbindungen durch die Einwirkung verschiedener Stoffe in abgeleitete Radicale verwandelt, oder sie werden zerstört, und unter Austritt eines Theils der Elemente in Verbindungen einfacher

zusammengesetzten Radicale verwandelt. Doch gelingt es auch in manchen Fällen, die Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Molekül zu erhöhen und von einem niedrigeren Gliede zu einem höheren aufzusteigen. So kann man aus den Verbindungen des Radicals Methyl ($C_2H_3$) Verbindungen des Radicals Acetyl ($C_4H_3O_2$) darstellen, aus einer Acetylverbindung und einer Cyanverbindung ($C_2N$) hat man Milchsäure ($C_6H_6O_6$) erhalten. Viele organische Stoffe erhöhen ihr Molekül dadurch, dass mehrere Moleküle desselben Stoffes zu einem Molekül zusammentreten; dies geschieht häufig ohne bemerkbare Einwirkung eines anderen Körpers, namentlich bei Einwirkung der Wärme. Der Aldehyd, $C_4H_4O_2$, verwandelt sich beim Stehen in verschlossenen Gefässen in Paraldehyd, $(C_{12}H_{12}O_6) = 3(C_4H_4O_2)$, indem 3 Mol. Aldehyd sich zu einem Molekül Paraldehyd vereinigen. Das Amylen, $C_{10}H_{10}$, verwandelt sich in der Wärme zum Theil in Paramylen, $C_{20}H_{20} = 2(C_{10}H_{10})$, und Metamylen, $C_{40}H_{40} = 4(C_{10}H_{10})$.

Aus rein unorganischen Stoffen organische zu erzeugen, ist in vielen Fällen gelungen. So entsteht Cyan aus Kohle und Stickstoff, aus Cyanmetallen kann man leicht Ameisensäure darstellen; das Cyan selbst liefert Harnstoff, Oxalsäure und viele andere organische Stoffe.

Das Acetylen, $C_4H_2$, bildet sich, wenn elektrische Funken zwischen Kohlenspitzen im Wasserstoffgas überspringen. Aus dem Acetylen kann man Aethylen, $C_4H_4$, und viele complicirtere organische Verbindungen hervorbringen.

Aus Schwefelkohlenstoff kann man Methylverbindungen darstellen, und aus diesen, wie oben angeführt, Acetylverbindungen u. s. w. erzeugen. Bei den durch Einwirkung der Wärme stattfindenden Verwandlungen findet man häufig, dass unter den Producten Körper, mit einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen als der ursprüngliche enthielt, sich vorfinden, in der Regel jedoch in geringer Menge. So bildet sich, wenn Alkohol, $C_4H_6O_2$, oder Essigsäure, $C_4H_4O_4$, durch die Hitze zersetzt werden, eine kleine Menge von Benzol, $C_{12}H_6$, und Naphtalin, $C_{20}H_8$.

Die ameisensauren Salze geben bei der trockenen Destillation eine kleine Menge von ölbildendem Gas, $C_4H_4$, und Propylen, $C_6H_6$. Aus diesen kaun man weiter die Alkohole $C_4H_6O_2$ und $C_6H_8O_2$ erhalten, woraus wieder eine grosse Menge anderer organischer Stoffe darstellbar sind.

## Allgemeine chemische Eigenschaften der organischen Stoffe.

57. Substitution des Wasserstoffs der organischen Stoffe durch Chlor, Brom, Jod. Wenn organische Stoffe bei Abschluss von Wasser mit trocknem Chlorgas in Berührung kommen, so verschwindet in der Regel das Chlor unter Bildung seines gleichen Volums Chlorwasserstoffgas. Es ergiebt sich hieraus, dass auf je 1 Aeq. Chlor, das in die organische Verbindung eingetreten ist, je 1 Aeq. Wasserstoff ausgetreten sein muss. Es bildet nämlich H Cl 4 Vol. ebenso wie 2 Cl. In der That zeigt die Untersuchung des veränderten organischen Körpers, dass in dem Molekül desselben 1, 2, 3, 4, 5... Atome Chlor unter Austritt einer gleichen Anzahl von Wasserstoffatomen aufgenommen wurden.

Die Phenylsäure (Phenylhydrat), $C_{12}H_6O_2$, geht bei der Behandlung mit Chlorgas zuerst in Chlorphenylsäure, $C_{12}H_5ClO_2$, über; bei fortgesetzter Einwirkung von Chlorgas entstehen: Bichlorphenylsäure, $C_{12}H_4Cl_2O_2$, Trichlorphenylsäure, $C_{12}H_3Cl_3O_2$, Tetrachlorphenylsäure, $C_{12}H_2Cl_4O_2$, und zuletzt Pentachlorphenylsäure, $C_{12}HCl_5O_2$. Das letzte Atom Wasserstoff lässt sich nicht durch Chlor ersetzen, dagegen ist es leicht durch Metalle vertretbar.

Aehnlich wie das Chor verhält sich das Brom. Auch es tritt an die Stelle von Wasserstoff in die organische Verbindung ein, doch wirkt es weniger kräftig. In der Phenylsäure werden durch die Einwirkung des Broms nur 3 Atome Wasserstoff substituirt, so dass als letztes Product Tribromphenylsäure, $C_{12}H_3Br_3O_2$, auftritt.

Noch schwächer als Brom wirkt das Jod. Nur in seltenen Fällen ersetzt es unmittelbar den Wasserstoff der organischen Verbindungen. Das Anilin, $C_{12}H_7N$, geht indessen durch Zusammenbringen mit Jod in Jodanilin, $C_{12}H_6JN$, über, während das Brom mit Anilin sogleich Tribromanilin, $C_{12}H_4Br_3N$, bildet.

Oefters gelingt die Substitution des Wasserstoffs durch Jod durch Einwirkung von Chlorjod, JCl. Die Pyromekonsäure, $C_{10}H_4O_6$, giebt bei der Behandlung mit Chlorjod Jodpyromekonsäure, $C_{10}H_3JO_6$.

Auch wenn man den Wasserstoff zuerst durch Chlor oder Brom ersetzt und das gechlorte oder gebromte Product mit

Jodkalium behandelt, tritt oft an die Stelle des Chlors oder Broms Jod ein.

Der Bromessigäther, $C_8H_7BrO_4$, geht durch Einwirkung von Jodkalium in Jodessigäther, $C_8H_7JO_4$, über, indem gleichzeitig Bromkalium entsteht.

Häufig finden diese Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor, Brom oder Jod auch bei Gegenwart von Wasser oder Weingeist statt und man kann in diesem Falle statt mit Chlorgas auch die Behandlung mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure oder Braunstein und Salzsäure vornehmen ($KO.ClO_5 + 6HCl = 6Cl + KCl + 6HO$). In anderen Fällen wirken Chlor oder Brom bei Gegenwart von Wasser oxydirend; Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, welches durch trocknes Chlorgas in Chlorbenzoyl, $C_{14}H_5O_2Cl$, verwandelt wird, geht, wenn Wasser zugegen ist, in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, über:

$$C_{14}H_6O_2 + Cl_2 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + 2HCl.$$

58. Substitution des Wasserstoffs durch $NO_4$. Bei der Behandlung mit Salpetersäure, namentlich mit rauchender Säure, oder einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (oder Salpeter) tritt diese häufig unter Abscheidung von Wasser in die organische Verbindung ein. Für je 1 Aeq. Salpetersäure treten hierbei 2 Aeq. Wasser aus, so dass man annehmen kann, es sei $NO_4$ für H eingetreten:

$$HO.NO_5 - 2HO = NO_4 - H$$

Die Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, giebt beim Kochen mit Salpetersäure Nitrobenzoësäure, $C_{14}H_5NO_8 = C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$. Bei der Einwirkung einer kochenden Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht dagegen Binitrobenzoësäure, $C_{14}H_4N_2O_{12} = C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Zuweilen tritt eine sehr bedeutende Menge von Salpetersäure in dieser Weise in organische Verbindungen ein. Der Mannit, $C_{12}H_{14}O_{12}$, giebt mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure Nitromannit, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NO_4)_6\end{matrix}\right\}O_{12}$, wobei 6 Aeq. Salpetersäure eingetreten sind.

Diese Substitutionsproducte, welche ein starkes Säureradical (Cl, Br, J, $NO_4$) enthalten, besitzen noch den Charakter der ursprünglichen organischen Verbindung, aus welcher sie entstanden sind, in gewisser Beziehung. Säuren geben hierbei

wieder, nur noch stärkere Säuren; Basen verlieren ihre Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, hierbei nicht, obgleich die basischen Eigenschaften vermindert werden. Indifferente Körper geben wieder indifferente Substitutionsproducte.

Die schwache Phenylsäure, $C_{12}H_6O_2$, giebt durch Substitution die stärkere Nitrophenylsäure, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$, und die sehr starke Trinitrophenylsäure, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}O_2$.

Von dem Anilin, $C_{12}H_7N$, leiten sich die noch immer, aber schwächer basischen Verbindungen: Chloranilin, $C_{12}H_6ClN$, und Bichloranilin, $C_{12}H_5Cl_2N$, ab, während in dem Trichloranilin, $C_{12}H_4Cl_3N$, die basischen Eigenschaften ganz zu fehlen scheinen.

Von dem indifferenten Benzol, $C_{12}H_6$, leiten sich die gleichfalls indifferenten Verbindungen Nitrobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$, Binitrobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}$, und Trichlorbenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$, ab.

59. Umgekehrte Substitution hat man die Vertretung des Chlors, Broms oder Jods durch Wasserstoff genannt. Sie erfolgt besonders durch Wasserstoff im *status nascens*, z. B. bei der Anwendung von Natriumamalgam (in wässeriger Lösung), Zink mit verdünnten Säuren, oder dem elektrischen Strom, wobei Zink als Elektrode dient. Auch Quecksilber mit Salzsäure, ferner Kupfer, Wasser und Jodkalium oder Wasser und Jodkalium allein, in letzteren Fällen aber nur bei höherer Temperatur (200—300°), sind im Stande, Chlor, Brom oder Jod durch Wasserstoff vertreten zu machen.

Die Trichloressigsäure, $C_4HCl_3O_4$, wird in wässeriger Lösung durch Natriumamalgam, oder den Volta'schen Strom (mit Zinkelektroden) in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, übergeführt. Allyljodür, $C_6H_5J$, giebt mit Quecksilber und Salzsäure Propylen, $C_6H_6$. Aethylenbromür, $C_4H_4Br_2$, liefert beim Erhitzen mit Wasser und Jodkalium auf 275° Aethylwasserstoff, $C_4H_6$.

60. Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff findet häufig bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln statt. Zuweilen ist schon das Sauerstoffgas (z. B. in der atmosphärischen Luft) im Stande, in dieser Weise oxydirend zu wirken. In der Regel gehört jedoch noch die Anwesenheit eines dritten Körpers dazu, welcher erst den Sauerstoff befähigt, die Oxyda-

tion zu bewirken, wie z. B. Platinschwarz oder ein Ferment (ein organischer Körper, der sich im Zustande der Fäulniss befindet). Der Weingeist, $C_4H_6O_2$, geht in Berührung mit Luft und Platinschwarz (oder Fermenten) in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über:

$$C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO.$$

Leichter als Sauerstoffgas wirkt der Sauerstoff im status nascens, oder der in gewissen Verbindungen enthaltene Sauerstoff oxydirend, wie z. B. die Salpetersäure, Chromsäure, Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Silberoxyd und Quecksilberoxyd.

Salpetersäure oxydirt den Aethylenalkohol, $C_4H_6O_4$, erst zu Glycolsäure, $C_4H_4O_6$, diese weiter zu Oxalsäure, $C_4H_2O_8$. Durch Chromsäure wird der Amylalkohol, $C_{10}H_{12}O_2$, in Baldriansäure, $C_{10}H_{10}O_4$, übergeführt.

61. Directe Addition von Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod. In vielen Fällen nehmen organische Stoffe Wasserstoff unmittelbar auf, wenn er im status nascens ihnen dargeboten wird. Dies findet z. B. statt, wenn organische Körper in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam oder Zink mit Schwefelsäure oder Kali behandelt werden.

Aldehyd, $C_4H_4O_2$, geht mit Natriumamalgam und Wasser in Weingeist, $C_4H_6O_2$, über; Fumarsäure, $C_8H_4O_8$, ebenso in Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$. Cyanwasserstoff, $C_2NH$, mit Salzsäure und Zink in Berührung gebracht, verwandelt sich in Methylamin, $C_2NH_5$.

Auch gewisse Wasserstoffverbindungen geben denselben an organische Körper ab, namentlich der Schwefelwasserstoff. So geht das Alloxan, $C_8H_2N_2O_8$, in warmer wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, in Dialursäure, $C_8H_4N_2O_8$, über, während Schwefel abgeschieden wird.

Endlich wirkt in einigen Fällen die schweflige Säure in gleicher Weise. So geht das Chinon, $C_{12}H_4O_4$, bei der Behandlung mit wässeriger schwefliger Säure in Hydrochinon über, indem Schwefelsäure entsteht:

$$C_{12}H_4O_4 + 2HO + 2SO_2 = C_{12}H_6O_4 + 2SO_3.$$

62. Einfache Aufnahme von Sauerstoff, ohne Abscheidung von Wasserstoff, ist eine bei organischen Körpern häufig vorkommende Verwandlung. Sie findet im Allgemeinen unter denselben Umständen statt, wie die früher angeführte (60) Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff.

Der Aldehyd, $C_4H_4O_2$, geht an der Luft in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über; das Zinnäthyl, $Sn_2(C_4H_5)_2$, verwandelt sich bei allmäligem Zutritt von Luft in Zinnäthyloxyd, $Sn_2(C_4H_5)_2O_2$. Das Acroleïn, $C_6H_4O_2$, geht beim Kochen mit Silberoxyd in Acrylsäure, $C_6H_4O_4$, über (unter Abscheidung von Silber). Das Cyankalium, $C_2NK$, reducirt beim Erhitzen mit Bleioxyd dasselbe und verwandelt sich in cyansaures Kali, $C_2NKO_2$. Das Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, geht beim Kochen mit Salpetersäure oder Chromsäure in Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, über.

Manche organische Körper vereinigen sich direct mit Chlor, Brom oder Jod, ohne dass Wasserstoff austritt, wie dies meistens der Fall ist (57). Das Aethylen, $C_4H_4$, verbindet sich mit Chlorgas zu Aethylenchlorid, $C_4H_4Cl_2$, schwieriger mit Jod zu Aethylenjodid, $C_4H_4J_2$. Die Fumarsäure, $C_8H_4O_8$, geht durch directe Vereinigung mit Brom in Bibrombernsteinsäure, $C_8H_4Br_2O_8$, über. Nachdem die directe Verbindung mit Chlor oder Brom stattgefunden hat, substituirt weiteres Chlor oder Brom häufig Wasserstoff. Das durch directe Verbindung von Aethylen mit Chlor entstandene Aethylenchlorid, $C_4H_4Cl_2$, giebt bei Behandlung mit Chlorgas weiter $C_4H_3Cl_3$, $C_4H_2Cl_4$, $C_4HCl_5$ und endlich $C_4Cl_6$.

63. Entziehung von Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod ohne Ersatz.

Wasserstoff wird organischen Stoffen häufig ohne Ersatz durch Sauerstoffgas, Oxydationsmittel im Allgemeinen, oder Chlor entzogen. Der Weingeist, $C_4H_6O_2$, geht mit Sauerstoff und Platinschwarz, mit Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure behandelt in Aldehyd, $C_4H_4O_2$ (bei weiterer Einwirkung in Essigsäure, $C_4H_4O_4$), über. Das Benzoïn, $C_{28}H_{12}O_4$, wird durch Chlorgas in Benzil, $C_{28}H_{10}O_4$, verwandelt.

Die Entziehung von Sauerstoff ohne Ersatz gelingt in vielen Fällen durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure oder Jod und Phosphor (bei Gegenwart von Wasser).

So geht die Milchsäure, $C_6H_6O_6$, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, unter Abscheidung von Jod, in Propionsäure, $C_6H_6O_4$, über:

$$C_6H_6O_6 + 2HJ = C_6H_6O_4 + 2J + 2HO.$$

Die Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, mit einem Gemenge von Jodphosphor und Wasser erwärmt, verwandelt sich in Aepfelsäure, $C_8H_6O_{10}$, diese in Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$.

Die Nitroverbindungen (welche $NO_4$ enthalten) verlie-

ren bei der Behandlung mit Natriumamalgam Sauerstoff, die Nitrobenzoësäure, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$, geht hierbei in Azobenzoësäure, $C_{14}H_5NO_4$, über.

Die Entziehung von Chlor, Brom, Jod ohne Ersatz erfolgt häufig sehr leicht durch Einwirkung von Metallen, namentlich Kalium, Natrium oder Zink.

Das Kakodylchlorid, $C_4H_6AsCl$, liefert beim Erhitzen mit Zink Kakodyl, $2(C_4H_6As)$, das Zinnäthylchlorid, $Sn_2(C_4H_5)_2Cl_2$, giebt mit Natrium Zinnäthyl, $Sn_2(C_4H_5)_2$; das Aethyljodür, $C_4H_5J$, beim Erhitzen mit Zink auf 150° Aethyl, $2(C_4H_5)$.

64. Gleichzeitige Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff. Manche indifferente Verbindungen gehen bei der Behandlung mit Alkalien, zuweilen auch mit Wasser, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Säuren über. So verwandelt sich das Benzil, $C_{28}H_{10}O_4$, wenn es mit Kali gekocht wird, in Benzilsäure, $C_{28}H_{12}O_6$. Das Essigsäureanhydrid, $C_8H_6O_6$, geht in Berührung mit Wasser in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über:

$$C_8H_6O_6 + 2HO = 2C_4H_4O_4.$$

In anderen Fällen nimmt unter denselben Umständen ein Theil der organischen Verbindung Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine Säure, während ein anderer Theil der organischen Substanz sich mit dem Wasserstoff des Wassers vereinigt. Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, verwandelt sich in alkoholischer Lösung mit Kalilauge in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und in Benzylalkohol, $C_{14}H_8O_2$:

$$2C_{14}H_6O_2 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_8O_2.$$

65. Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff (als Wasser). Dies geschieht sehr häufig beim Erhitzen organischer Körper für sich, oder mit concentrirter Schwefelsäure, wasserfreier Phosphorsäure, oder Chlorzink. Die Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$, verwandelt sich beim Erhitzen für sich in Bernsteinsäureanhydrid, $C_8H_4O_6$. Der Weingeist, $C_4H_6O_2$, liefert beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Aethylen, $C_4H_4$. Der Aethylenalkohol, $C_4H_6O_4$, giebt beim Erhitzen mit Chlorzink Aldehyd, $C_4H_4O_2$. Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, geht beim Erwärmen mit wasserfreier Phosphorsäure in Benzonitril, $C_{14}H_5N$, über.

66. Ersetzen von $HO_2$ durch Cl, Br oder J. Bei manchen organischen Verbindungen geschieht dies leicht durch

Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Das Teträthylammoniumoxydhydrat, $C_{16}H_{21}NO_2$, wird durch Jodwasserstoffsäure in Teträthylammoniumjodür, $C_{16}H_{20}NJ$, verwandelt. Der Weingeist, $C_4H_6O_2$, geht beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in Aethylchlorür, $C_4H_5Cl$, über. Andere Körper, namentlich organische Säuren, werden auf diese Weise nicht verändert, dagegen leicht durch die Einwirkung von Phosphorchlorid. Bei dieser Behandlung entstehen ausserdem noch Phosphoroxychlorid, $PCl_3O_2$, und Chlorwasserstoffsäure.

Die Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, geht, mit Phosphorchlorid zusammenkommend, in Benzoylchlorid, $C_{14}H_5O_2Cl$, über:

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = C_{14}H_5O_2Cl + PCl_3O_2 + HCl.$$

Ersetzt man den Wasserstoff der organischen Säuren zunächst durch ein Metall, so kann auch das Phosphoroxychlorid, wie oben das Phosphorchlorid, einwirken.

Benzoësaures Natron, $C_{14}H_5NaO_4$, geht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in Benzoylchlorid über:

$$3(C_{14}H_5NaO_4) + PO_2Cl_3 = 3(C_{14}H_5O_2Cl) + K_3PO_8.$$

67. Ersetzen von Cl, Br, J durch $HO_2$. Die der vorhergehenden entgegengesetzte Umwandlung ist häufig sehr leicht, durch Behandlung der Chlor-, Brom- oder Jod-Verbindungen mit Wasser auszuführen.

Das Acetylchlorid, $C_4H_3O_2Cl$, geht augenblicklich mit Wasser in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über:

$$C_4H_3O_2Cl + 2HO = C_4H_4O_4 + HCl.$$

In anderen Fällen erfolgt die Umwandlung durch blosses Wasser nur langsam und schwierig; und man muss Alkalien oder andere Metalloxyde zusetzen, um die Umsetzung zu bewirken.

Das Aethylchlorür, $C_4H_5Cl$, geht nur langsam mit Wasser in Alkohol, $C_4H_6O_2$, über, rascher bei Gegenwart von Kali. Das Teträthylammoniumjodür, $C_{16}H_{20}NJ$, wird auch nicht durch Behandlung mit Kali, wohl aber durch Silberoxyd und Wasser in Teträthylammoniumoxydhydrat, $C_{16}H_{21}NO_2$, verwandelt.

Die Chloressigsäure, $C_4H_3ClO_4$, geht beim Kochen mit Kali in Glycolsäure, $C_4H_4O_6$, über:

$$C_4H_3ClO_4 + 2HO = C_4H_4O_6 + HCl.$$

Auf diese Reaction gestützt, ist man auch im Stande 2, 4 oder mehrere Aequivalente Sauerstoff einer organischen Sub-

stanz hinzuzufügen. Durch Substitution ersetzt man zuerst 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch 1, 2 oder 3 Aeq. Chlor oder Brom und ersetzt diese hierauf durch $HO_2$.

Die Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$, wird z. B. durch Brom in Brombernsteinsäure, $C_8H_5BrO_8$, und weiter in Bibrombernsteinsäure, $C_8H_4Br_2O_8$, übergeführt, welche bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in Aepfelsäure, $C_8H_6O_{10}$, letztere in Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, verwandelt werden. Man hat hier die Gleichungen:

$$C_8H_5BrO_8 + AgO + HO = C_8H_6O_{10} + AgBr.$$
$$C_8H_4Br_2O_8 + 2AgO + 2HO = C_8H_6O_{12} + 2AgBr.$$

68. Einführung von $Cl_2$ an der Stelle von $O_2$. Während viele Körper bei der Behandlung mit Phosphorchlorid $HO_2$ gegen Cl eintauschen, findet bei anderen eine Ersetzung von $O_2$ durch $Cl_2$ statt. So wird der Aldehyd, $C_4H_4O_2$, durch Phosphorchlorid in Aldehydenchlorid, $C_4H_4Cl_2$, verwandelt, indem gleichzeitig Phosphoroxychlorid entsteht:

$$C_4H_4O_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_4H_4Cl_2.$$

In gleicher Weise wird das Bernsteinsäureanhydrid, $C_8H_4O_6$, durch Phosphorchlorid in Succinylchlorid, $C_8H_4O_4Cl_2$, übergeführt.

69. Einführung von $H_2N$ an der Stelle von Cl, Br, J oder $HO_2$. Sie geschieht im Allgemeinen leicht durch Behandlung mit Ammoniak. Die Chloride, Bromide und Jodide organischer Radicale geben beim Erwärmen mit Ammoniak solche Amidverbindungen. Das Aethyljodür, $C_4H_5J$, giebt mit wässerigem Ammoniak erhitzt Aethylamin, $C_4H_7N$, und Jodwasserstoffsäure. Das Aethylenbromür, $C_4H_4Br_2$, giebt ebenso Aethylendiamin, $C_4H_8N_2$. Das Benzoylchlorid, $C_{14}H_5O_2Cl$, liefert schon beim Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammoniak Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, und Chlorwasserstoffsäure. Viele organische Säuren geben beim Erhitzen ihrer Ammoniaksalze Amide; das essigsaure Ammoniak, $C_4H_4O_4 . NH_3$, liefert bei der Destillation Acetamid, $C_4H_5NO_2$, und Wasser.

70. Einführung von N an der Stelle von $H_3$. Sie findet bei manchen Körpern (namentlich stickstoffhaltigen) bei der Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung statt.

Wird in eine verdünnte alkoholische Lösung von Anilin

$C_{12}H_7N$, salpetrige Säure eingeleitet, so entsteht Diazoamidobenzol, $C_{24}H_{11}N_3$, nach der Gleichung:

$$2\,C_{12}H_7N + NO_3 = C_{24}H_{11}N_3 + 3\,HO.$$

Bei fortgesetzter Einwirkung von salpetriger Säure geht dieses weiter in Diazobenzol, $C_{24}H_8N_4$, über:

$$C_{24}H_{11}N_3 + NO_3 = C_{24}H_8N_4 + 3\,HO.$$

71. Auswechselung von NH gegen $O_2$. Salpetrige Säure wirkt in wässeriger Lösung meistens ganz verschieden von obiger Umwandlung, indem NH austritt und $O_2$ dagegen eingeführt wird.

Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, in wässeriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt geht in Glycolsäure, $C_4H_4O_6$, über:

$$C_4H_5NO_4 + NO_3 = C_4H_4O_6 + 2N + HO.$$

Viele andere stickstoffhaltige Körper geben schon beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien zu der gleichen Umwandlung Veranlassung, indem der Stickstoff als Ammoniak entweicht:

Acetamid, $C_4H_5NO_2$, geht schon beim Kochen mit Wasser in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und Ammoniak über:

$$C_4H_5NO_2 + 2HO = C_4H_4O_4 + NH_3.$$

Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, giebt beim Kochen mit Kalilauge Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und Ammoniak.

72. Einführung von Schwefel in organische Verbindungen. Sowohl die Schwefelsäure als auch der Schwefelwasserstoff geben bei ihrer Einwirkung auf organische Stoffe zur Bildung schwefelhaltiger Verbindungen Veranlassung, die sich aber wesentlich von einander unterscheiden. Mit den organischen Basen vereinigt sich die Schwefelsäure zu Salzen, die dem schwefelsauren Ammoniak entsprechen.

Die concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich häufig mit organischen Stoffen, unter Abscheidung von je 2 Aeq. Wasser für 2 Aeq. Schwefelsäure, zu eigenthümlichen zusammengesetzten Säuren, welche die Reactionen der Schwefelsäure nicht zeigen. Der Weingeist, $C_4H_6O_2$, giebt mit Schwefelsäure gelinde erwärmt, Aetherschwefelsäure, $C_4H_6O_2 . S_2O_6$. Der Mannit, $C_{12}H_{14}O_{12}$, vereinigt sich mit Schwefelsäure zu der Mannitschwefelsäure, $C_{12}H_{14}O_{12} . 6\,SO_3$.

Die wasserfreie Schwefelsäure giebt ausser den oben erwähnten zusammengesetzten schwefelsauren auch neutrale Verbindungen mit organischen Körpern. Das Benzol, $C_{12}H_6$.

vereinigt sich mit wasserfreier Schwefelsäure (wobei man rauchende Schwefelsäure anwenden kann) zu Sulfobenzol, $C_{24}H_{10}S_2O_4$, unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser.

Viele organische Körper werden beim Zusammenbringen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure geschwärzt, indem unter Entziehung von Wasserstoff und Sauerstoff (als Wasser), häufig auch unter Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure schwarze, kohlenstoffreiche, aber auch schwefelhaltige Producte entstehen.

Bei der Oxydation schwefelhaltiger organischer Körper mit Salpetersäure entstehen häufig ähnlich zusammengesetzte Säuren, wie sie auch die wasserfreie Schwefelsäure bildet. Aus dem Zweifach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S_2$, erhält man durch Kochen mit Salpetersäure die Aetherschweflige Säure, $C_4H_6O_2 . S_2O_4$, aus dem Aethylenmercaptan, $C_4H_6S_4$, wird in gleicher Weise die Disulfätholsäure, $C_4H_6O_4 . S_4O_8$, erhalten.

73. Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Zuweilen wirkt er nur als Reductionsmittel, indem der Schwefel abgeschieden wird (61), in anderen Fällen aber tritt der Schwefel in die Verbindung ein. Wenn man Zinnäthylchlorid, $Sn_2(C_4H_5)_2Cl_2$, mit Schwefelwasserstoff zusammenbringt, so entsteht Zinnäthylsulfid, $Sn_2(C_4H_5)_2S_2$.

Oefters ersetzt der Schwefel auch den Sauerstoff organischer Verbindungen: Aldehyd, $C_4H_4O_2$, mit Schwefelwasserstoff behandelt giebt Sulfaldehyd, $C_4H_4S_2$. Furfurol, $C_{10}H_4O_4$, verwandelt sich mit Schwefelwasserstoff in Thiofurfol, $C_{10}H_4O_2S_2$.

Aehnlich dem Schwefelwasserstoff wirken oft die Schwefelalkalimetalle. Acetylchlorid, $C_4H_3O_2Cl$, liefert mit Schwefelkalium Thiacetsäure, $C_4H_4O_2S_2$, welche sich von der Essigsäure durch Vertretung von 2 Acq. Sauerstoff durch Schwefel ableitet.

Das Aethylchlorür, $C_4H_5Cl$, giebt mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium Aethylmercaptan, $C_4H_6S_2$, nach der Gleichung:

$$C_4H_5Cl + KHS_2 = C_4H_6S_2 + KCl.$$

Das Aethylenbromür, $C_4H_4Br_2$, in gleicher Weise behandelt liefert Aethylenmercaptan, $C_4H_6S_4$.

74. Verminderung der Anzahl der Kohlenstoffatome in organischen Verbindungen. In den oben an-

geführten Verwandlungen organischer Körper blieb die Anzahl der Kohlenstoffatome im Allgemeinen unverändert (abgesehen davon, dass zuweilen eine Verdoppelung oder Halbirung durch Ueberführung in zusammengesetztere oder einfachere Verbindungen stattfand). Bei vielen Zersetzungen organischer Stoffe findet aber ein Austreten kohlenstoffhaltiger Bestandtheile statt, welche man im Allgemeinen als Spaltung bezeichnet.

Diese Spaltungen gehören zu den häufigsten und mannigfaltigsten Umwandlungen organischer Stoffe und wir können hier im Allgemeinen nur einige besonders oft auftretende Fälle hervorheben.

Austreten von $C_2O_4$. Es findet häufig beim Erhitzen sauerstoffhaltiger Stoffe statt. Essigsäure, $C_4H_4O_4$, dampfförmig durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Aceton, $C_6H_6O_2$, Kohlensäure und Wasser:

$$2\,C_4H_4O_4 = C_6H_6O_2 + C_2O_4 + 2\,HO.$$

Essigsaures Natron mit Natronkalk erhitzt zerfällt in Grubengas und kohlensaures Natron:

$$C_4H_3NaO_4 + NaHO_2 = C_2H_4 + C_2Na_2O_6.$$

Leucin, $C_{12}H_{13}NO_4$, zerfällt beim raschen Erhitzen in Amylamin, $C_{10}H_{13}N$, und Kohlensäure.

Zuweilen erfolgt die Abscheidung von Kohlensäure auch durch Kochen mit Säuren. Die Mekonsäure, $C_{14}H_4O_{14}$, geht beim Kochen mit Salzsäure in Komensäure, $C_{12}H_4O_{10}$, und Kohlensäure über.

Häufig wird durch Oxydationsmittel ein Theil des Kohlenstoffs organischer Stoffe als Kohlensäure abgeschieden. Die Milchsäure, $C_6H_6O_6$, liefert beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure, $C_4H_2O_8$, und Kohlensäure:

$$C_6H_6O_6 + 10\,O = C_4H_2O_8 + C_2O_4 + 4\,HO.$$

Die Baldriansäure, $C_{10}H_{10}O_4$, verwandelt sich durch elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff in Butyl, $2\,(C_8H_9)$, und Kohlensäure:

$$2\,(C_{10}H_{10}O_4) + 2\,O = 2\,(C_8H_9) + 4\,CO_2 + 2\,HO.$$

Austreten von Oxalsäure, $C_4H_2O_8$. Oefters tritt bei diesen Spaltungen ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Körper als Oxalsäure aus, in der Regel nur bei Anwendung von Oxydationsmitteln.

Die Zimmtsäure, $C_{18}H_8O_4$, wird durch Kochen mit Salpetersäure in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und Oxalsäure zerlegt:

$$C_{18}H_8O_4 + 8\,O = C_{14}H_6O_4 + C_4H_2O_8.$$

Die Oxatolylsäure, $C_{32}H_{16}O_6$, zerfällt schon beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Oxalsäure und Toluol, $C_{14}H_8$:

$$C_{32}H_{16}O_6 + 2HO = C_4H_2O_8 + 2C_{14}H_8.$$

Bei anderen Spaltungen organischer Körper kann ein Theil des Kohlenstoffs in zusammengesetzteren Verbindungen austreten, die wir erst später genauer beschreiben.

75. Vermehrung der Anzahl der Kohlenstoffatome in organischen Verbindungen. Organische Körper vereinigen sich häufig mit einander zu neuen Verbindungen, welche natürlich eine grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, als jeder der einzelnen Körper, die sich aber meistens leicht wieder in ihre Bestandtheile spalten lassen.

Eigenthümlich verhält sich das Cyan, $C_2N$, wenn es in organische Verbindungen eingeführt wird, insofern der Kohlenstoff desselben mit dem organischen Körper innig verbunden bleibt und sich nicht leicht davon trennen lässt.

Aus dem Toluol, $C_{14}H_8$, erhält man durch Behandlung mit Chlorgas das Benzylchlorid, $C_{14}H_7Cl$, welches durch Einwirkung von Cyankalium in Benzylcyanid, $C_{16}H_7N$, übergeht. Das Benzylcyanid giebt bei der Behandlung mit Kalihydrat kein Cyankalium, sondern unter Entwickelung von Ammoniak Alphatoluylsäure, $C_{16}H_8O_4$, nach der Gleichung:

$$C_{16}H_7N + 4HO = C_{16}H_8O_4 + NH_3.$$

Das Aldehydammoniak, $C_4H_7NO_2$, verwandelt sich beim Kochen mit Cyanwasserstoffsäure, $C_2NH$, und Salzsäure in Alanin, $C_6H_7NO_4$, nach der Gleichung:

$$C_4H_7NO_2 + C_2NH + 2HO = C_6H_7NO_4 + NH_3.$$

Das Alanin selbst wird durch salpetrige Säure in Milchsäure, $C_6H_6O_6$, übergeführt. Auf diese Weise ist man im Stande, aus Verbindungen welche $C_n$ enthalten, zu solchen von $C_{n+2}$ aufzusteigen.

Oefters finden auch Umsetzungen, in welchen complicirtere Verbindungen entstehen, beim starken Erhitzen organischer Körper statt. Die Essigsäure, $C_4H_4O_4$, liefert, wenn man ihren Dampf durch eine glühende Röhre leitet, kleine Mengen von Benzol, $C_{12}H_6$, und Naphtalin, $C_{20}H_8$. Wird ein Gemenge von Sumpfgas und Kohlenoxydgas zum Glühen erhitzt, so entsteht eine gewisse Menge von Propylen, $C_6H_6$:

$$2C_2H_4 + C_2O_2 = C_6H_6 + H_2O$$

### Zersetzungen durch Einwirkung der Hitze.

76. Wenn man auch annehmen kann, dass alle einfachen Stoffe in einer hinreichend hohen Temperatur sich in Gase verwandeln können (was in neuerer Zeit von vielen Metallen durch den Versuch bewiesen ist), so folgt daraus noch nicht, dass auch alle Verbindungen in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können. In höherer Temperatur zeigt sich oft die Affinität der Elemente in anderer Weise als bei gewöhnlicher Temperatur, und es treten daher in der Wärme häufig Veränderungen der zusammengesetzten Stoffe ein.

Es giebt viele organische Stoffe, welche unzersetzt in Dampfform übergehen können, und welche sich daher, ohne eine Veränderung zu erleiden, destilliren lassen. Leitet man diese Körper aber in Dampfform durch eine zum Weissglühen erhitzte Röhre, so erleiden sie eine Zersetzung, in welcher rein unorganische Producte, z. B. Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w., auftreten. Die Temperatur, in welcher die Zerzetzung eintritt, ist für verschiedene Verbindungen nicht dieselbe. Bei manchen organischen Körpern liegt die Zersetzungstemperatur dem Siedepunkte sehr nahe, und in diesem Falle destilliren sie nur theilweise unzersetzt. Man kann die Destillation erleichtern, wenn man dieselbe im luftleeren Raum vornimmt, weil dadurch der Siedepunkt erniedrigt wird, oder wenn man die Substanz in einem Gasstrom erhitzt, welcher auf sie keine chemische Einwirkung äussert. Bringt man Indigblau auf ein Uhrglas, deckt dieses mit einem zweiten Uhrglase zu, und erhitzt das untere, so sublimirt das Indigblau in prächtig purpurfarbenen Blättchen, aber ein Theil davon wird stets zersetzt, und es bleibt daher ein kohliger Rückstand. Wirft man dagegen auf eine mässig erhitzte Silberplatte fein zertheiltes Indigblau, so verdampft es in der Luft, ohne eine Spur von Kohle zu hinterlassen.

Organische Substanzen, welche in der Hitze leicht eine Veränderung erleiden, destillirt man am besten im luftleeren Raum, wodurch der Siedepunkt bedeutend niedriger gerückt wird. Am einfachsten benutzt man hierbei folgenden Apparat.

Man bringt die zu destillirende Substanz in eine Retorte *A* (Fig. 13), welche mit einer tubulirten Vorlage in Verbindung steht und durch Siegellack luftdicht daran befestigt ist. In

dem Tubulus der Vorlage wird eine mit einem Hahn versehene Bleiröhre luftdicht angebracht, welche mit der Luftpumpe in Verbindung steht.

Fig. 13.

Man erhitzt die Retorte *A* im Wasser- oder Oelbad, erkaltet die Vorlage *B* durch Umgeben mit Eis oder kaltem Wasser und pumpt sie leer, worauf man sie durch Umdrehen des Hahns *r* von der Verbindung mit der Luftpumpe abschliessen kann.

77. Durch Vermischen der organischen Substanzen mit Salzen, Kiesel, Ziegelmehl u. s. w. wird die Destillation derselben dagegen erschwert und sie erleiden weit leichter eine Zersetzung. Es rührt dies daher, dass diese Beimengungen sich stärker erhitzen lassen, und auf den mit ihnen in Berührung kommenden Dampf des unzersetzten Körpers zersetzend einwirken, ähnlich wie wenn man den Dampf durch eine glühende Röhre leitet.

Die nicht unzersetzt flüchtigen organischen Körper erleiden hierbei meistens eine derartige Verwandlung, dass der Sauerstoff derselben sich mit einem Theile des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak verbindet, wobei Kohle zurückbleibt, die nur sehr wenig Wasserstoff und Sauerstoff, dagegen bei stickstoffhaltigen Stoffen viel Stickstoff zurückhält.

Lässt man die Temperatur hierbei allmälig sich erhöhen, so treten anfangs sauerstoffreiche Stoffe, z. B. Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Holzgeist, $C_2H_4O_2$, auf, später erscheinen sauerstoffärmere, z. B. Phenylsäure, $C_{12}H_6O_2$, oder Kohlenwasserstoffe, z. B. Sumpfgas, $C_2H_4$, ölbildendes Gas, $C_4H_4$, und Naphtalin, $C_{20}H_8$. Ausserdem bilden sich flüchtige Oele

von üblem Geruch, die sogenannten Brandöle, oder zähe, dunkle Stoffe, Brandharze genannt; bei Gegenwart von Stickstoff sind den Producten stets organische Basen, z. B. Anilin, $C_{12}H_7N$, beigemengt. Je langsamer die Temperatur bei der trocknen Destillation sich erhöht, um so mehr Kohle bleibt zurück, weil um so mehr Sauerstoff sich mit Wasserstoff verbunden hat.

78. Die einfacher zusammengesetzten organischen Stoffe erleiden beim Erhitzen für sich häufig sehr einfache Zersetzungen, wobei entweder nur Wasser, oder nur Kohlensäure, oder Kohlensäure und Wasser austreten, wodurch neue, meist flüchtige Producte von noch einfacherer Zusammensetzung entstehen. Wir wollen einige Beispiele hierzu anführen.

Die Aepfelsäure, $C_8H_6O_{10}$, geht beim Erhitzen auf 200° in Wasser und Maleïnsäure, $C_8H_4O_8$, über, nach der Gleichung:

$$C_8H_6O_{10} = C_8H_4O_8 + 2HO.$$

Die Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$, zerfällt bei 210° in Kohlensäure und Pyrogallussäure, $C_{12}H_6O_6$:

$$C_{14}H_6O_{10} = C_{12}H_6O_6 + 2CO_2.$$

Die Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, liefert bei der Destillation neben Wasser und Kohlensäure auch Brenzweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, nach der Gleichung:

$$2(C_8H_6O_{12}) = 6CO_2 + 4HO + C_{10}H_8O_8.$$

79. Die im freien Zustande flüchtigen Säuren erleiden eine Zersetzung, wenn man sie in ihren Verbindungen mit nicht flüchtigen Basen erhitzt. Es sind hier hauptsächlich zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Erhitzt man die trocknen Alkali- oder Erdalkalisalze der Säuren, so bleibt kohlensaures Salz zurück, und die übrigen Elemente entweichen in Form einer flüchtigen Verbindung. Der essigsaure Kalk, $CaO \cdot C_4H_3O_3$, entwickelt beim Erhitzen auf 400° Aceton, $C_6H_6O_2$, und hinterlässt kohlensauren Kalk; man hat hier die Gleichung:

$$2(CaO \cdot C_4H_3O_3) = C_6H_6O_2 + 2(CaO \cdot CO_2).$$

2. Erhitzt man die organische Säure dagegen mit überschüssigem Kalk, oder das Kalksalz mit Kalkhydrat, so werden 2 Aeq. Kohlensäure gebildet, die mit dem Kalk in Verbindung treten, und der Rest entweicht als flüchtige Verbindung. In der Regel entsteht hierbei eine sauerstofffreie Verbindung.

Die Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, liefert, mit überschüssigem Kalk destillirt, Benzol, $C_{12}H_6$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + 2\,CaO = C_{12}H_6 + 2(CaO \cdot CO_2).$$

Die Anisylsäure, $C_{16}H_8O_6$, giebt dagegen unter denselben Umständen Anisol, $C_{14}H_8O_2$, also einen sauerstoffhaltigen Körper. Die Gleichung:

$$C_{16}H_8O_6 + 2\,CaO = C_{14}H_8O_2 + 2(CaO \cdot CO_2),$$

welche diese Zersetzung darstellt, ist dagegen der obigen ganz entsprechend.

## Freiwillige Zersetzung der organischen Stoffe.

80. Unter den unorganischen Verbindungen kennt man mehrere, deren Atome durch so geringe Affinität zusammengehalten sind, dass sie gewissermaassen nur durch die Trägheit der Materie bestehen und bei der schwächsten Einwirkung eine Veränderung erleiden. Der Jodstickstoff und der Chlorstickstoff z. B. zersetzen sich schon bei der leisesten Berührung mit einem fremden Körper. Das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt sich, sowie es entstanden ist, unaufhörlich aber allmälig, bis es vollständig in Wasser und Sauerstoff zerfallen ist. Auch viele organische Körper sind äusserst geneigt, wie es scheint, ohne bemerkliche äussere Einwirkung sich zu zersetzen. Eine genauere Untersuchung führt übrigens immer dazu, eine äussere Ursache des Zerfallens solcher Verbindungen auffinden zu lassen. Oft ist es das Licht, insofern bei Abschluss des Lichts die Zersetzung nicht eintritt, manchmal die gesteigerte Wärme, sehr häufig aber sind es Keime von sehr einfachen Pflanzen, welche sich entwickeln, vegetiren und dadurch das Zerfallen der complicirteren organischen Substanz in einfachere Verbindungen bewirken.

Man nennt diese freiwillig, d. h. ohne weiteres Zuthun, eintretende Zersetzung organischer Stoffe Fäulniss und die Stoffe selbst erhalten die Bezeichnung fäulnissfähige Stoffe. Zum Eintreten der Fäulniss sind gewisse Bedingungen nothwendig, bei deren Ausschluss sie nicht erfolgt. Die Fäulniss tritt nur bei einer gewissen Temperatur ein, welche über $0^0$ und unter $100^0$ liegt, am besten bei 20 bis $30^0$; Frostkälte und Siedehitze heben sie auf; sie erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, und es ist eine, wenn auch vorübergehende Berührung mit atmosphärischer Luft nothwendig. Hat die Fäulniss einmal begonnen, so kann man den Zu-

tritt von Luft abhalten, ohne dass damit die Fäulniss selbst aufhört.

Durch die Berührung mit der Luft gelangen die Keime organisirter Wesen, welche die nächste Veranlassung der Fäulniss sind, zu der organischen Substanz.

Zu den fäulnissfähigen Stoffen gehören besonders die stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheile der Thiere und der Pflanzen, welche man unter dem Namen albuminartige Körper begreift, z. B. Eiweiss, Käsestoff, die Substanz der Muskeln und Membranen, Schleim u. s. w.

Die bei der Fäulniss entstehenden Producte sind nicht verschieden von den durch Einwirkung starker Säuren oder Alkalien aus denselben Körpern darstellbaren Stoffen.

Ein Zusatz von arseniger Säure, Einfach-Chlorquecksilber und anderen Metallsalzen, sowie von Gerbstoff, Kreosot, starken Säuren und vielen anderen Körpern, verhindert die Fäulniss (antiseptische Mittel).

81. Kommt ein im Zustande der Fäulniss befindlicher Körper mit einem anderen für sich der Fäulniss nicht fähigen organischen Stoff in Berührung, so erleidet letzterer häufig auch eine Zersetzung. Es findet hierbei gewissermaassen eine Uebertragung des Zustandes der Umsetzung von dem einen Körper auf den anderen statt. Die hierdurch in dem zweiten Körper bewirkte Zersetzung nennt man Gährung, und der in Fäulniss begriffene Stoff, welcher die Gährung veranlasst, erhält in Bezug darauf den Namen Ferment. Das Ferment selbst nimmt an dem Zerfallen des gährenden Stoffes keinen Antheil, insofern seine Elemente nicht in die Producte der Gährung eintreten. Ein und derselbe organische Stoff erleidet, je nach der Natur des Fermentes und den Verhältnissen, sehr verschiedenartige Zersetzungen, und liefert daher mannigfaltige Gährungsproducte. Der Rohrzucker, $C_{12}H_{11}O_{11}$, verwandelt sich z. B. in Berührung mit verschiedenen Fermenten entweder in Traubenzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, oder in Milchsäure, $C_6H_6O_6$, Gummi, $C_{12}H_{10}O_{10}$, Mannit, $C_{12}H_{14}O_{12}$, Alkohol, $C_4H_6O_2$, und Kohlensäure, oder in Buttersäure, $C_8H_8O_4$, Propionsäure, $C_6H_6O_4$, Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Kohlensäure und Wasserstoff.

Zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder Körper eines eigenthümlichen Fermentes in einem bestimmten Zustande der Zersetzung.

Das Amygdalin der bitteren Mandeln erleidet in Berührung mit einem in den süssen und bitteren Mandeln ent-

haltenen Stoff, der Synaptase, eine Zersetzung in Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Zucker. Man kennt kein anderes Ferment, welches dieselbe Zersetzung zu bewirken im Stande wäre.

Ausser dem Zustand des Fermentes hat indessen auch die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die bei der Gährung entstehenden Producte. Der Zucker, welcher bei 10 bis 20° die Alkoholgährung durch ein gewisses Ferment erleidet, verwandelt sich, wenn man die Temperatur auf 35° erhöht, in Milchsäure und Gummi.

82. Kommt ein im Zustand der Gährung befindlicher Körper mit Sauerstoff in Berührung, so nimmt der Sauerstoff an der Zersetzung Antheil, und der Körper erleidet eine bei niederer Temperatur stattfindende Oxydation, welche man Verwesung nennt. Der gährende Körper nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in andere Producte. Sehr häufig tritt hierbei Kohlensäure auf.

Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, geht z. B. in Berührung mit faulenden Stoffen (Ferment) und Sauerstoff in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über:

$$C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO.$$

Zu dem Eintreten der Verwesung bedarf es derselben Bedingungen wie zu der Fäulniss, nur muss ausserdem noch Sauerstoff vorhanden sein. Schliesst man diesen ab, so hört die Verwesung auf. Alle Umstände, welche die Fäulniss aufheben, vernichten daher auch die Verwesung.

83. Durch die Fäulniss, Gährung und Verwesung verschwinden die Thiere und Pflanzen nach ihrem Tode unseren Augen, indem nur die nicht flüchtigen Mineralbestandtheile, wie z. B. die Knochenerde, zurückbleiben. Alle organischen Stoffe werden bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff zuletzt in flüchtige Producte, namentlich in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, verwandelt, welche von Neuem den Pflanzen als Nahrung dienen.

Die verschiedenen Methoden der Conservirung organischer Stoffe gründen sich auf die oben angeführten Thatsachen.

Bringt man fäulnissfähige Stoffe mit Salz, Zucker, Weingeist und ähnlichen Mitteln zusammen, so wird ihnen das zum Eintreten der Fäulniss nöthige Wasser entzogen, und sie erhalten sich daher unverändert. Denselben Zweck erreicht man durch Trocknen bei höherer Temperatur. Durch das Räuchern wird aber ausser dem Trocknen noch ein anderer Zweck er-

reicht, indem die Stoffe mit Kreosot, flüchtigen Oelen u. s. w. durchdrungen und so in der Fäulniss nicht mehr fähige Stoffe verwandelt werden.

Die Conservirung der Speisen nach der Appert'schen Methode, wobei die in hermetisch zugelötheten Blechbüchsen aufbewahrten Speisen auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzt werden, beruht darauf, dass auch die schon eingetretene Fäulniss durch die Siedehitze aufgehoben wird. So lange zu den Speisen keine Luft treten kann, welche neue Keime zuführt, halten sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; von dem Momente der Berührung mit Luft an tritt die Fäulniss ein, welche aber durch Erhitzen zum Kochen wieder aufgehoben werden kann.

Um anatomische Präparate haltbar zu machen, behandelt man sie mit einer Lösung von Einfach-Chlorquecksilber (Sublimat) oder mit Chlorzink, arseniger Säure u. s. w.

Die Hauptmasse des Holzes, die Zellensubstanz, ist der Fäulniss nicht fähig, aber durch die Gegenwart albuminartiger Stoffe in dem Holze, welche unter geeigneten Umständen in Fäulniss übergehen können, tritt oft eine Zerstörung der Holzfaser ein. Man verhindert diese entweder durch Entfernung der fäulnissfähigen Stoffe aus dem Holz (Auslaugen des Holzes mit Wasser), oder man bringt die Substanzen hinzu, welche das Eintreten der Fäulniss verhindern (antiseptische Mittel). Man tränkt z. B. das Holz mit Kupfervitriol, Zinkvitriol, Sublimatlösung oder mit holzessigsaurem Eisenoxyd, in welch' letzterem Falle die Gegenwart von Brandölen (Kreosot) besonders wirksam ist.

# I. Einfache Verbindungen der säurebildenden Radicale.

84. Die organischen Säuren haben mit den unorganischen Säuren die grösste Aehnlichkeit: sie vereinigen sich mit den Basen zu Salzen, und neutralisiren selbst die Alkalien meistens vollkommen; durch stärkere Säuren wird die schwächere aus ihren Verbindungen abgeschieden; die Salze derselben zeigen beim Vermischen mit anderen Salzen unter geeigneten Umständen doppelte Zersetzung, und die Bedingungen zum Eintritt derselben sind dieselben, wie für die unorganischen Säuren.

Die organischen Säuren enthalten im freien Zustande sämmtlich Wasserstoff, die meisten ausserdem auch Sauerstoff. Die sauerstofffreien Säuren müssen, entsprechend den unorganischen sogenannten Wasserstoffsäuren, als Verbindungen von Radicalen mit Wasserstoff betrachtet werden, welch' letzterer durch Metalle ersetzt werden kann. Bei ihrer Vereinigung mit Metalloxyden wird Wasser abgeschieden, während das Metall die Stelle des Wasserstoffs in der Säure vertritt.

Die Cyanwasserstoffsäure, HCy, setzt sich mit Silberoxyd in Cyansilber und Wasser um:

$$HCy + AgO = AgCy + HO.$$

Die sauerstoffhaltigen Säuren kann man in Uebereinstimmung mit den unorganischen Säuren als Hydrate betrachten; bei ihrer Vereinigung mit Metalloxyden wird gleichfalls Wasser abgeschieden, während das Metalloxyd die Stelle des Wassers einnimmt.

Das Essigsäurehydrat, $HO \cdot C_4H_3O_3$, bildet mit Silberoxyd essigsaures Silberoxyd und Wasser:

$$HO \cdot C_4H_3O_3 + AgO = AgO \cdot C_4H_3O_3 + HO.$$

Vergleicht man die Zusammensetzung des Essigsäurehydrats mit der des Silbersalzes, so sieht man, dass beide nur dadurch verschieden sind, dass letzteres 1 Aeq. Silber statt 1 Aeq. Wasserstoff enthält. Man kann daher in Uebereinstimmung mit den sauerstofffreien Wasserstoffsäuren auch in den sauerstoffhaltigen Säuren ein oder mehrere Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoff annehmen.

85. In Betreff der Radicale der sauerstoffhaltigen Säuren sind die Ansichten der Chemiker getheilt. Einige nehmen an, dass sämmtlicher Sauerstoff der Säuren ausserhalb des organischen Radicals sich befinde, so dass also sauerstofffreie Radicale die Grundlage aller Säuren bildeten, während Andere einen Theil des Sauerstoffs als einen Bestandtheil des organischen Radicals ansehen. Je nachdem man nun ferner in den Säuren entweder fertig gebildetes Wasser oder nur Wasserstoff annimmt, erhält man in letzterem Falle wieder zwei Ausdrucksweisen für die Zusammensetzung der Säuren. Wir wollen dies an einem Beispiele zeigen. Die concentrirte Essigsäure besitzt die Formel $C_4H_4O_4$, in ihren Salzen befindet sich an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. eines Metalls.

Die nähere Anordnung der Elemente lässt sich durch folgende Schemata darstellen:

| | Radical $C_4H_3$ | Radical $C_4H_3O_2$ | |
|---|---|---|---|
| Essigsäure . . . . . | $\left.\begin{matrix}(C_4H_3)O_3\\HO\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)O\\HO\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Essigsaure Salze . . . | $\left.\begin{matrix}(C_4H_3)O_3\\MO\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)O\\MO\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$ |

Man kennt keine Thatsache, welche sich nicht durch jede der drei Theorien erklären liesse, so dass eine Entscheidung zu Gunsten der einen oder der anderen Ansicht gegenwärtig nicht möglich ist. Die letztere Darstellungsweise empfiehlt sich indessen in den meisten Fällen dadurch, dass sie die Verwandlungen der Säuren am übersichtlichsten darstellt, wogegen die jetzt gebräuchliche Nomenclatur derselben weniger entspricht. Wir werden daher in dem Folgenden die Zusammensetzungsweise nach der Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale neben der älteren Theorie anführen.

86. Die Mehrzahl der organischen Säuren kennt man jetzt auch im sogenannten wasserfreien Zustande, oder als Anhy-

dride. Einige Säuren verlieren schon beim Erhitzen für sich Wasser, andere erhält man wasserfrei durch Behandlung der trocknen Alkalisalze mit Phosphoroxychlorid (65). Die wasserfreien Säuren oder Anhydride sind grösstentheils in Wasser unlöslich, aber in Alkohol löslich, und reagiren alsdann nicht sauer. In Berührung mit Wasser nehmen sie, einige nur langsam, andere sogleich, Wasser auf und verwandeln sich dadurch in sauer reagirende Säurehydrate (eigentliche Säuren). Mit den Metalloxyden, namentlich den Alkalien, vereinigen sie sich direct zu Salzen.

Die ältere Theorie nimmt an, dass das Anhydrid einer Säure, der in den Säurehydraten mit Wasser und in den Salzen mit Metalloxyd verbündene Stoff sei, z. B.:

Essigsäurehydrat . . . . $C_4H_3O_3 + HO$
Essigsaures Kali . . . . $C_4H_3O_3 + KO$
Essigsäure-Anhydrid . . $C_4H_3O_3$

Nach der Typentheorie ist jedoch in dem Essigsäurehydrat kein Wasser anzunehmen, da das Molekül des Wassers $H_2O_2$ und nicht HO ist. Die Beziehungen zwischen dem sogenannten Säurehydrat und dem Anhydrid können nach der Typentheorie in folgender Weise dargestellt werden:

Essigsäurehydrat . . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Essigsäure-Anhydrid . . $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$

Letzteres enthält mithin 2 At. des Säureradicals, ersteres nur 1 At., aber ausserdem noch 1 At. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Kommt ein Anhydrid mit Wasser zusammen, so findet keine Verbindung, sondern eine doppelte Zersetzung zwischen zwei Molekülen statt:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Die Anhydride können auch zwei verschiedene Säureradicale enthalten; es giebt z. B. ein Benzoë-Essigsäureanhydrid von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, welche nach der älteren Theorie als Verbindung $C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_3$ angesehen werden muss. Mit Wasser zerfällt es in Benzoësäure und Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Wenn man dem Grundsatz folgt, dass bei allen Verbindungen im Dampfzustand gleiche Volume gleichviele Moleküle enthalten, so muss man die Formeln der Typentheorie annehmen, denn es geben: $C_4H_4O_4$ 4 Vol. Dampf, $C_8H_6O_6$ 4 Vol. Dampf.

87. Die Säureradicale bilden ferner ausser dem Säurehydrat und Anhydrid noch viele andere Verbindungen, von welchen wir beispielsweise einige des Benzoyls anführen wollen:

| | Radical $C_{14}H_5O_2$ | Radical $C_{14}H_5$ |
|---|---|---|
| Benzoësäurehydrat | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ | $(C_{14}H_5)O_3 + HO$ |
| Benzoëanhydrid | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$ | $(C_{14}H_5)O_3$ |
| Benzoëessigsäure | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ | $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_3\\(C_4H_3)O_3\end{matrix}\right\}$ |
| Benzoylhyperoxyd | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$ | $(C_{14}H_5)O_4$ |
| Benzoylwasserstoff | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$ | $(C_{14}H_5)O + HO$ |
| Benzoylchlorid | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ |
| Benzoylbromid | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Br\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\Br\end{matrix}\right\}$ |
| Benzoyljodid | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\J\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\J\end{matrix}\right\}$ |
| Benzoylcyanid | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cy\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\Cy\end{matrix}\right\}$ |
| Benzoylsulfid | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}S_2$ | $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\S\end{matrix}\right\}$ |
| Benzoylhypersulfid | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S_2\\S_2\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\S_2\end{matrix}\right\}$ |
| Benzoylamid | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ | $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$ |

Bei der Annahme des Radicals $C_{14}H_5$ muss also das Benzoylchlorid als Oxychlorid $(C_{14}H_5)O_2Cl$, das Bromid als Oxybromid, das Jodid als Oxyjodid u. s. w. betrachtet werden.

88. Im Vorhergehenden haben wir nur auf die Säuren Rücksicht genommen, welche in ihren neutralen Salzen 1 Aeq. Metall enthalten (einbasische Säuren). Wie bei den unorganischen Säuren kennt man aber auch bei den organischen

Säuren mehrbasische; letztere enthalten in einem Molekül, welches sich nicht theilen lässt, mehrere Aequivalente Wasserstoff, welcher ganz oder theilweise durch Metalle vertreten werden kann. Als Säurehydrate betrachtet, enthalten sie mehrere Aequivalente durch Metalloxyde vertretbares Wasser. Man kennt besonders zweibasische und dreibasische Säuren. Eine zweibasische Säure kann in der Regel zwei verschiedene Salze mit demselben Metall bilden, indem entweder 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall, oder 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Metall vertreten sind.

Ein Molekül einer zweibasischen Säure sättigt daher 2 Aeq. Basis (MO) und ist daher 2 Molekülen einbasischer Säuren äquivalent.

Die dreibasischen Säuren enthalten in einem Molekül 3 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Da auch hier die Vertretung nur theilweise stattzufinden braucht, so können solche Säuren dreierlei Salze bilden; entweder werden 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Metall ersetzt (neutrale Salze), oder 2 Aeq. Wasserstoff werden durch 2 Aeq. Metall vertreten, das dritte bleibt unverändert in der Verbindung, oder endlich wird nur 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall ersetzt und 2 Aeq. Wasserstoff behalten ihren Platz (saure Salze).

89. Was die nähere Constitution dieser mehrbasischen Säuren betrifft, so lässt sie sich der der einbasischen Säuren entsprechend annehmen, doch kennt man die Radicale derselben weniger.

Wenn man die sauerstoffhaltigen organischen Säuren von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$ ableitet, so leiten sich die mehrbasischen Säuren von der secundären und tertiären Grundform $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} O_6$ ab.

Die Bernsteinsäure, $2HO . C_8H_4O_6$, kann daher entweder als das Hydrat der wasserfreien Säure, $C_8H_4O_6$, angesehen werden, oder auch als eine Wasserstoffverbindung, welche das 2 Aeq. Wasserstoff vertretende Radical $C_8H_4O_4$ (Succinyl) enthält:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4;$$

man kann in letzterem Falle auch annehmen, dass zwei ein-

basischen Säuren entsprechende Moleküle sich zu einem einzigen Molekül vereinigt haben:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Bigg\} \\ \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Bigg\}$$

In derselben Weise lassen sich die dreibasischen Säuren ansehen als entstanden durch Vereinigung dreier Moleküle einbasischer Säuren zu einem einzigen Molekül. Die Cyansäure, $\left.\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, geht unter gewissen Umständen in die dreibasische Cyanursäure über.

$$\left.\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Bigg\} \\ \left.\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Bigg\} = \left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 \\ \left.\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Bigg\}$$

Es ist indessen keineswegs nothwendig, dass ein durch Verdreifachung desselben Radicals entstandenes neues Radical in diesen dreibasischen Säuren enthalten ist; man kann auch ein untheilbares Radical oder eine Vereinigung unter sich verschiedener Radicale in den mehrbasischen Säuren annehmen.

90. Die Erkennung, ob eine Säure einbasisch, zweibasisch oder dreibasisch sei, ist meistens schwierig, da jede einbasische Säure, wenn man ihr Molekül zweifach oder dreifach so gross als das Aequivalent annimmt, dadurch als zwei- oder dreibasische Säure erscheint. Es handelt sich also darum, das Molekül der Säure zu bestimmen, d. h. die untheilbare Anzahl der Aequivalente, welche zu der Verbindung zusammengetreten sind.

Man kann folgende Kennzeichen für die mehrbasischen Säuren anführen:

1. Sie bilden leicht saure Salze, die zweibasischen Säuren ein saures Salz, die dreibasischen Säuren zwei verschiedene saure Salze. Aber auch die einbasischen Säuren vereinigen sich zuweilen mit den neutralen Salzen zu den sauren Salzen der mehrbasischen Säuren entsprechenden Verbindungen, so dass dieser Charakter nicht entscheidend ist.

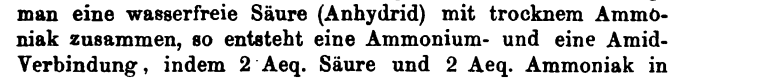
2. Sie bilden Salze, in welchen gleichzeitig zwei oder drei verschiedene Metalle enthalten sind. Da sie nämlich in einem Molekül 2 oder 3 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, so kann dieser durch zwei oder drei verschiedene

Metalle ersetzt werden. So bildet die Weinsäure ein Salz, worin gleichzeitig 1 Aeq. Wasserstoff durch Kalium, ein zweites durch Natrium ersetzt ist.

Auch dieser Charakter ist indessen nicht völlig bezeichnend für die mehrbasischen Säuren, da zuweilen zwei verschiedene Salze einer einzigen Säure sich zu einem Doppelsalze vereinigen.

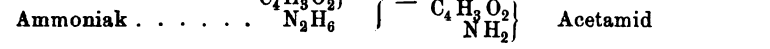
3. Die zweibasischen Säuren verlieren gewöhnlich beim Erhitzen für sich 2 Aeq. Wasser und verwandeln sich in Anhydride; die einbasischen Säuren sind meistens ohne Zersetzung flüchtig; die dreibasischen Säuren zerfallen beim Erhitzen in zweibasische oder einbasische Säuren.

4. Ein charakteristisches Kennzeichen für die mehrbasischen Säuren liefert ihr Verhalten gegen Ammoniak. Bringt man eine wasserfreie Säure (Anhydrid) mit trocknem Ammoniak zusammen, so entsteht eine Ammonium- und eine Amid-Verbindung, indem 2 Aeq. Säure und 2 Aeq. Ammoniak in Wechselwirkung treten:




Das essigsaure Ammoniak und das Acetamid trennen sich von einander.

Ist dagegen die wasserfreie Säure zweibasisch, so tritt dieselbe Zersetzung ein, aber man erhält nur eine einzige untheilbare Verbindung:




Während nämlich 2 Aeq. Essigsäure 2 Moleküle darstellen und sich daher theilen lassen, sind 2 Aeq. Weinsäure ein untheilbares Molekül.

In ähnlicher Weise verhalten sich die mehrbasischen Säuren gegen Aethyloxyd verschieden von den einbasischen Säuren, doch können wir die näheren Verhältnisse erst später darlegen.

Von den säurebildenden Radicalen enthalten einige Stickstoff, die meisten sind frei von Stickstoff. Wir wollen beide getrennt von einander beschreiben.

# Stickstoffhaltige Radicale und ihre Verbindungen.

91. Unter den stickstoffhaltigen Radicalen ist das Cyan, $C_2N$, am wichtigsten; durch Vereinigung desselben mit Metallen entstehen zusammengesetztere Radicale wie:

| | |
|---|---|
| Ferrocyan . . . . . | $C_6\ N_3\ Fe$ |
| Ferridcyan . . . . . | $C_{12}\ N_6\ Fe_2$ |
| Kobaltidcyan . . . . . | $C_{12}\ N_6\ Co_2$ |
| Platincyan . . . . . | $C_4\ N_2\ Pt$ |

Ausserdem kann man ein aus Cyan und Schwefel gepaartes Radical, das Schwefelcyan oder Rhodan, $C_2NS_2$, annehmen.

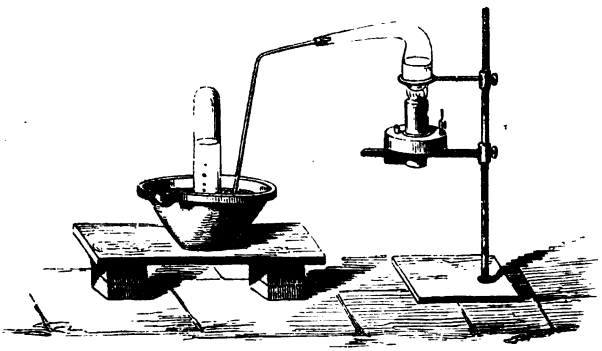
Cyan: $C_2N$ = Cy.

92. Das Cyan, welches aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht, bildet sich, so oft Kohlenstoff und Stickstoff in starker Glühhitze mit einem Alkali-Metall zusammenkommen, am leichtesten aber, wenn nicht freier Stickstoff, sondern stickstoffhaltige Verbindungen mit Kohlenstoff und Alkalien geglüht werden. Einige Verbindungen des Cyans finden sich in der organischen Natur.

Man stellt das Cyan aus dem Cyanquecksilber, ähnlich wie man den Sauerstoff aus Quecksilberoxyd gewinnt, durch Erhitzen dar, und wendet dabei den in Fig. 14 abgebildeten Apparat an. Cyan und Quecksilber trennen sich hierbei, und da ersteres ein gasförmiger Körper ist, so kann man es in Gasleitungsröhren in die zu seiner Aufnahme bestimmten Gefässe führen. Das Cyangas ist farblos, von 1,8064 specif. Gewicht. Unter einem Druck von 2,7 Atmosphären verwandelt

es sich bei 0° in eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 0,866 specif. Gewicht, welche bei — 35° zu einer strahligen, eisähnlichen Masse erstarrt. Das Cyangas hat einen eigenthümlichen

Fig. 14.



stechenden Geruch, welcher an den der Blausäure erinnert. An der Luft entzündet, verbrennt es mit purpurrother Flamme, unter Freiwerden von Stickstoff, zu Kohlensäure. Wasser löst sein vier- bis fünffaches Volum von Cyangas auf und verliert dasselbe beim Erwärmen wieder leicht. Alkohol nimmt etwa sein 22faches Volum Cyangas auf. Bei längerem Stehen in einer verschlossenen Flasche färbt sich diese Lösung braun, und das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoff und dem Sauerstoff des Wassers zu Cyanwasserstoffsäure und Cyansäure, welche beide weitere Zersetzungen erleiden, wodurch kohlensaures Ammoniak, oxalsaures Ammoniak, Harnstoff und andere Producte entstehen.

Die durch die Formel $C_2N$ dargestellte Menge Cyan bildet 2 Vol. Gas; manche Chemiker verdoppeln daher die Formel des freien Cyans und schreiben sie $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_2N\end{matrix}\right\}$, wonach sie 4 Vol. Gas liefert. Sie leitet sich von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ durch Vertretung von 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Cyan ab.

Bei der Darstellung des Cyans bleibt in der Retorte, wenn alles Quecksilber sich verflüchtigt hat, ein brauner, pulverförmiger Körper zurück, den man Paracyan genannt hat. Derselbe besitzt gleiche Zusammensetzung wie das Cyan, in das er sich beim Glühen verwandelt. Es ist anzunehmen, dass der-

selbe ein höheres Aequivalent als das Cyan besitzt und durch Vereinigung mehrerer Atome Cyan zu einem Molekül entstanden ist.

## Verbindungen des Cyans.

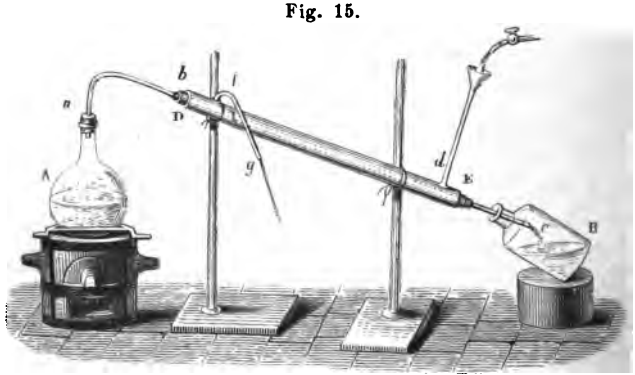
93. Das Cyan verbindet sich mit vielen Metallen unmittelbar zu Cyanmetallen; aber es geht mit Chlor und mit Brom nicht unmittelbar Verbindungen ein. Man kann indessen auf indirectem Wege Verbindungen des Cyans mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod und anderen Körpern darstellen.

### Cyanwasserstoffsäure: HCy.

94. Die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) bildet sich häufig aus Pflanzenstoffen, wenn sie mit Wasser übergossen werden, z. B. aus bitteren Mandeln, Pflaumenkernen, Kirschlorbeerblättern u. s. w., weil diese alle Amygdalin enthalten, welches unter gewissen Umständen in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure zerfällt. Die Cyanwasserstoffsäure bildet sich ausserdem häufig, wenn Salpetersäure auf organische Verbindungen, auch stickstofffreie, einwirkt.

Man stellt sie am leichtesten aus dem im Handel vorkommenden Blutlaugensalz dar, indem man 10 Thle. davon mit einem Gemisch von 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser in einem Kolben *A* (Fig. 15) übergiesst, wel-

Fig. 15.




oher durch die gebogene Röhre *ab* mit dem Kühlapparat *DE* in Verbindung steht, durch den ein anhaltender Strom kalten

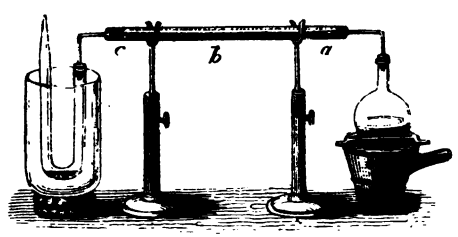
Wassers fliesst. Man erhitzt über Kohlenfeuer, bis die Flüssigkeit zu stossen beginnt, und fängt die übergehende Cyanwasserstoffsäure in der Vorlage *B* auf. Man erhält so eine wasserklare Flüssigkeit, welche neben Cyanwasserstoffsäure eine gewisse Menge von Wasser enthält. Diese Säure zersetzt sich zuweilen bei längerem Aufbewahren, was man indessen durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure verhindern kann.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Blutlaugensalz entwickelt sich nicht alles Cyan des Blutlaugensalzes in Verbindung mit Wasserstoff, sondern es bildet sich zugleich eine unlösliche Verbindung von Cyaneisen und Cyankalium, welche von verdünnter Schwefelsäure nicht weiter angegriffen wird. Dieselbe ist nach der Formel $2\,FeCy + KCy$ zusammengesetzt, wonach die Zersetzung des Blutlaugensalzes nach folgender Gleichung erfolgt:

$$2(FeCy + 2KCy) + 3(HO \cdot SO_3) = 3HCy + 3(KO \cdot SO_3) + 2\,FeCy \cdot KCy.$$

Um die Cyanwasserstoffsäure wasserfrei darzustellen, kann man die wasserhaltige Säure erhitzen und den Dampf derselben durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre leiten, wodurch das Wasser zurückgehalten wird. Es ist aber einfacher zur Darstellung von wasserfreier Säure, Cyanquecksilber durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure in einem kleinen Kolben (Fig. 16) zu zersetzen, der mit einer Röhre *abc* in Verbindung

Fig. 16.




steht. Die erste Hälfte *ab* enthält Marmorstücke, die zweite *bc* Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium. An das Ende der Röhre *abc* bringt man eine U-förmige Röhre und umgiebt sie mit einer Kältemischung. Cyanquecksilber und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sich zu Chlorquecksilber und Cyanwasserstoffsäure:

$$HgCy + HCl = HgCl + HCy,$$

welche letztere gemengt mit Chlorwasserstoffsäure und Wasserdampf entweicht. Die Marmorstücke (kohlensaurer Kalk) halten die Chlorwasserstoffsäure zurück, das Chlorcalcium nimmt den Wasserdampf auf und in der kalten Vorlage verdichtet sich die Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei — 15° zu einer faserigen Krystallmasse gesteht und bei 26,5° kocht. Lässt man die Flüssigkeit an freier Luft rasch verdampfen, so entsteht ein hinreichender Kältegrad, um den zurückbleibenden Theil zum Erstarren zu bringen. Das specif. Gewicht der flüssigen Säure ist 0,697 bei 18°, ihre Dampfdichte 0,948. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert.

Die Cyanwasserstoffsäure, gewöhnlich Blausäure genannt, weil sie Eisensalze blau färbt, ist auch in verdünntem Zustande ein heftiges Gift. Ein Tropfen der concentrirten Säure ist hinreichend, um einen Hund zu tödten, wenn man ihn in den Mund desselben bringt; ebenso giftig aber ist die Blausäure, wenn sie durch eine Wunde unmittelbar mit dem Blute in Berührung kommt. Man muss daher mit diesem Stoffe sehr vorsichtig umgehen und sich namentlich hüten, die Dämpfe desselben einzuathmen. In sehr verdünntem Zustande ist sie dagegen ein schätzbares Heilmittel. Es ist von der grössten Wichtigkeit, den Gehalt der verdünnten (officinellen) Blausäure an wasserfreier Blausäure zu ermitteln, um stets eine Säure von constantem Gehalt anwenden zu können. Zu diesem Zweck misst man ein bestimmtes Volum derselben ab und versetzt sie so lange mit einer Silberlösung, als noch ein Niederschlag von Cyansilber entsteht; man trocknet und wägt den Niederschlag. 100 Thle. desselben entsprechen 20,1 Thln. wasserfreier Blausäure. Wir werden später (100) noch ein anderes Verfahren beschreiben, den Gehalt der Blausäure zu bestimmen.

Die Blausäure ist eine schwache Säure, welche die Lackmustinctur kaum röthet; sie verbindet sich indessen mit den meisten Metalloxyden, ähnlich wie die übrigen Wasserstoffsäuren, unter Abscheidung von Wasser zu Cyanmetallen.

Für sich aufbewahrt, zersetzt sie sich nach einiger Zeit, ähnlich wie das Cyan, unter Bräunung in verschiedene Stoffe, worunter Ammoniak. Mit starken Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Alkalihydraten, zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ameisensäure ($C_2H_2O_4$) und Ammoniak, nach der Gleichung: $C_2NH + 4HO = C_2H_2O_4 + NH_3$.

Das ameisensaure Ammoniak wird dagegen beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Blausäure verwandelt.

## Cyanmetalle.

95. Die Cyanmetalle lassen sich theils unmittelbar durch Verbindung von Cyan mit Metallen, theils durch Zusammenbringen von Cyanwasserstoffsäure mit Metalloxyden, theils durch doppelte Zersetzung darstellen. Sie sind theils farblos, theils verschieden gefärbt; einige krystallisiren. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich und reagiren stark alkalisch. Bei Abwesenheit von Wasser und Luft halten sie Glühhitze ohne Zersetzung aus. Die Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen werden in der Glühhitze zersetzt, meistens unter Entwickelung von Stickstoff in ein Kohlenmetall. Mit verdünnten Säuren erwärmt, entwickeln sie Blausäure. Die Cyanalkalimetalle werden schon durch die schwächsten Säuren zersetzt.

Sie vereinigen sich häufig mit unlöslichen Cyanmetallen zu löslichen Doppelsalzen, worin das Cyanalkalimetall durch verdünnte Säuren unter Entwickelung von Blausäure zersetzt werden kann.

Einige Cyanmetalle haben die Eigenschaft, sich mit anderen Cyanmetallen zu eigenthümlichen Doppelsalzen zu vereinigen, welche ein anderes Verhalten wie die einfachen Cyanmetalle zeigen und als gepaarte Verbindungen betrachtet werden können. Dies ist namentlich der Fall mit den Verbindungen des Eisens, Kobalts, Platins, Iridiums, Palladiums, Osmiums, Rutheniums und Rhodiums.

Durch verdünnte Säuren wird aus letzteren in der Kälte keine Blausäure entwickelt, sondern man erhält eine gepaarte Säure.

### *Einfache Cyanmetalle.*

96. Cyankalium, KCy, stellt man aus käuflichem Blutlaugensalz dar. Dasselbe wird fein gepulvert, getrocknet und bei abgehaltener Luft in eisernen Gefässen geglüht. Das Kohleneisen, welches sich hierbei abscheidet, trennt man mechanisch von dem geschmolzenen Cyankalium, oder man kocht die Masse mit Weingeist aus, worauf beim Erkalten das meiste Cyankalium anschiesst.

In grösserer Menge, aber verunreinigt mit cyansaurem Kali, erhält man Cyankalium, wenn man 8 Thle. Blutlaugensalz auf einem Eisenblech durch starkes Erhitzen entwässert, mit 3 Thln.

reinem und trocknem kohlensaurem Kali mengt und in einem eisernen Tiegel bei schwacher Glühhitze schmilzt. Das Cyaneisen, welches in dem Blutlaugensalz neben Cyankalium enthalten ist, wird in ersterem Falle in Kohleneisen und Stickstoff zersetzt, in letzterem aber theils in Cyankalium, theils in cyansaures Kali und metallisches Eisen verwandelt, nach der Gleichung:

$$2(2KCy + FeCy) + 2(KO \cdot CO_2) = 5KCy + KO \cdot CyO + 2CO_2 + 2Fe.$$

Das Cyankalium ist ein farbloser, nach dem Schmelzen in Würfeln, aus der wässerigen Lösung aber in Octaëdern krystallisirender Körper. Es schmilzt in der Rothglühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, zerfliesst, und entwickelt dabei den Geruch nach Blausäure. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und ist giftig wie Blausäure. In Weingeist löst es sich um so leichter auf, je wasserhaltiger derselbe ist.

Das Cyankalium zersetzt sich sehr leicht. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es allmälig in Ammoniakgas und ameisensaures Kali. Beim Erhitzen mit Metalloxyden reducirt es die meisten derselben zu Metallen, indem es in cyansaures Kali übergeht. Letzteres geschieht auch beim Schmelzen an der Luft.

97. Die Verbindungen des Cyans mit den übrigen Alkalimetallen und Erdalkalimetallen sind sämmtlich in Wasser löslich. Das Cyanammonium, $NH_4Cy$, welches man durch Erhitzen eines Gemenges von Cyankalium und Salmiak erhält, krystallisirt in farblosen Würfeln und kocht bei 36°. Es riecht und schmeckt nach Ammoniak und Blausäure zugleich, und ist höchst giftig.

Die Cyanverbindungen der schweren Metalle sind in Wasser meistens unlöslich, lösen sich aber in einer wässerigen Auflösung von Cyankalium grösstentheils auf, indem sie sich mit Cyankalium zu Doppelsalzen verbinden. Man stellt sie dar, indem man die betreffenden Metalloxydlösungen mit Cyankalium versetzt, oder auch indem man das Oxyd mit Blausäure übergiesst.

98. Cyannickel, NiCy. Eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul giebt, mit Cyankalium versetzt, einen apfelgrünen Niederschlag von Cyannickel, der in überschüssigem Cyankalium sich auflöst. Beim Abdampfen krystallisirt ein Doppelsalz, Cyannickelkalium, $NiCy \cdot KCy + HO$, in orangegelben Krystallen. Aus der Lösung desselben fällt gelbes Quecksilberoxyd, unter Bildung von Cyanquecksilber, Nickeloxydul.

99. Cyanquecksilber, Hg Cy. Das gelbe Quecksilberoxyd löst sich leicht in wässeriger Blausäure auf, und beim Abdampfen krystallisirt wasserfreies Cyanquecksilber. Da hierbei ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd leicht gelöst wird, so hat man Sorge zu tragen, dass die Lösung schwach nach Blausäure riecht. Das Cyanquecksilber krystallisirt in farblosen quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in metallisches Quecksilber und Cyangas; doch bleibt immer ein Theil Paracyan zurück.

Es verbindet sich mit manchen Chlor-, Brom- und Jodmetallen in verschiedenen Verhältnissen zu Doppelsalzen. Diese Verbindungen sind sämmtlich krystallinisch, meist farblos, und enthalten 2 Aeq. Cyanquecksilber auf 1 Aeq. Chlor-, Brom- oder Jodmetall. Das Cyanquecksilber vereinigt sich auch mit mehreren Sauerstoffsalzen, wie mit salpetersaurem Silberoxyd, chromsaurem Kali, unterschwefligsaurem Natron, zu krystallinischen Doppelsalzen.

100. Cyansilber, Ag Cy, scheidet sich als weisser käsiger Niederschlag ab, so oft ein Silberoxydsalz mit Blausäure oder einem löslichen Cyanmetall zusammengebracht wird. Es ist in Wasser unlöslich, und löst sich auch in verdünnter Salpetersäure fast gar nicht auf. Dagegen wird es von Ammoniak sowie von Cyankalium leicht aufgelöst. Beim Erhitzen schmilzt es unter Verlust der halben Cyanmenge, und hinterlässt ein silberweisses Korn, welches aus metallischem Silber, gemengt mit Paracyansilber, $AgC_6N_3$, besteht. Bei Luftzutritt erhitzt, bleibt nur metallisches Silber zurück.

Cyansilberkalium, K Cy, Ag Cy, erhält man durch Auflösen von Cyansilber in wässerigem Cyankalium beim Eindampfen in sechsseitigen Tafeln. Man wendet dieses Salz häufig bei der galvanischen Versilberung an, indem es durch den galvanischen Strom so zersetzt wird, dass das Silber sich an dem negativen Pol abscheidet.

Das Verhalten des Cyansilbers gegen Cyankalium benutzt man zur quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure (z. B. der officinellen Blausäure). Verwandelt man dieselbe durch Zusatz von überschüssigem Kali in Cyankalium und fügt hierauf allmälig eine verdünnte Silberlösung von bekanntem Silbergehalt zu, so entsteht anfangs kein Niederschlag, weil das Cyansilber vom Cyankalium gelöst wird. Sobald aber die Hälfte des Cyans mit Silber vereinigt ist, bewirkt jeder folgende Tropfen der Silberlösung einen bleibenden Niederschlag. Die Menge der bis

zu diesem Punkt verbrauchten Silberlösung entspricht daher, in Aequivalenten der halben Quantität der vorhandenen Cyanwasserstoffsäure.

101. Cyangold, $AuCy_3$. Eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung wird allmälig zu einer heissen concentrirten Lösung von Cyankalium gebracht. Das farblose Gemenge setzt beim Erkalten grosse farblose Tafeln von Goldcyankalium ($KCy + AuCy_3$) ab. Dieses Salz dient in wässeriger Lösung als galvanisches Vergoldungsmittel. Das Dreifach-Cyangold lässt sich durch jede stärkere Säure daraus abscheiden und in farblosen wasserhaltigen Blättern krystallisirt erhalten. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich.

### *Gepaarte Cyanmetalle.*

102. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Doppelverbindungen einiger Cyanmetalle, z. B. von Cyaneisen, Cyankobalt, Cyanplatin, indem in ihnen Eisen, Kobalt oder Platin in näherer Verbindung mit Cyan enthalten ist und daher nicht wie in den übrigen Eisen-, Kobalt- oder Platinverbindungen durch doppelte Zersetzung sich abscheiden lassen. Diese Verbindungen zeigen daher nicht die den gewöhnlichen Eisen-, Kobalt- und Platinlösungen zukommenden Reactionen.

### Cyaneisenmetalle.

103. Das Eisen vereinigt sich mit dem Cyan in mehreren Verhältnissen, und man nimmt häufig zwei Verbindungen an, welche den Oxydationsstufen des Eisens entsprechen, nämlich Einfach-Cyaneisen, FeCy, und Anderthalbfach-Cyaneisen, $Fe_2Cy_3$. Letzteres ist jedoch nicht darstellbar. Cyankalium erzeugt in Eisenoxydullösungen einen gelbrothen Niederschlag, der unreines Eisencyanür ist. Reiner wird es durch Behandlung von Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser dargestellt; man erhält hierbei gelbliche Krystallkörner, die an der Luft wieder schnell blau werden.

Das Einfach-Cyaneisen löst sich in wässerigen Alkalien oder in den Cyanalkalimetallen, in ersterem Falle unter Abscheidung von Eisenoxydul, und bildet dabei eine Verbindung von 1 Aeq. Cyaneisen mit 2 Aeq. Cyanalkalimetall, die beim Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Löst man diese Krystalle in Wasser auf, setzt Chlorwasserstoffsäure zu und schüttelt die Flüssigkeit mit wenig Aether, so scheidet sich eine Menge von feinen,

weissen Blättchen ab. Dieselben Krystalle erhält man auch, wenn man zu einer concentrirten Lösung von Cyaneisenkalium concentrirte Chlorwasserstoffsäure setzt. Die Krystalle enthalten Eisen, Cyan und Wasserstoff, und man nennt sie, da sie die Säure sind, welche den Doppelverbindungen des Cyaneisens zu Grunde liegt, Ferrocyanwasserstoffsäure. Ihre Formel ist $C_6N_3FeH_2 = Cfy + H_2$. Das Eisen lässt sich in ihr nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen, weil es in näherer Verbindung mit dem Cyan zu einem gepaarten Radical, Ferrocyan (Cfy) genannt, verbunden ist. Dagegen lässt sich der Wasserstoff durch Metalle ersetzen, wodurch Ferrocyanmetalle gebildet werden.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure reagirt und schmeckt stark sauer. Sie löst sich leicht in Wasser, wird aber daraus durch wenig Aether gefällt. Mit den meisten Basen bildet sie sogleich die Ferrocyanmetalle, indem an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff 2 Aeq. Metall treten. An der Luft wird sie leicht blau.

104. Ferrocyankalium (Einfach-Cyaneisenkalium), $FeCy + 2KCy + 3HO = Cfy + 2K + 3aq$. Dieses wichtige Salz kommt im Handel unter dem Namen Blutlaugensalz in gelben luftbeständigen quadratischen Krystallen vor, welche weich und etwas biegsam sind. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 25 Thle., beim Kochen aber 50 Thle. dieses Salzes auf. Beim Erwärmen verliert dasselbe leicht das Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickstoff und hinterlässt ein Gemenge von Cyankalium mit Kohleneisen.

Man stellt dieses Salz in Fabriken durch Glühen von stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensaurem Kali dar. Man verkohlt Thierstoffe, welche nicht viele phosphorsaure Salze enthalten, wie Blut, Horn, Lederabfälle u. s. w., und erhält hierbei als Rückstand eine sehr stickstoffhaltige Kohle, welche man mit etwa ihrem gleichen Gewicht Potasche und etwas Eisenfeile in grossen gusseisernen Gefässen erhitzt. Zuerst bringt man die Potasche in glühenden Fluss und setzt hierauf die Thierkohle und das Eisen zu, wobei ein starkes Aufblähen und Entwickelung von Gasen erfolgt. Es entsteht hierbei Cyankalium und Schwefeleisen, letzteres aus den schwefelsauren Salzen der Potasche. Kocht man die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so löst sich das Cyankalium auf und verwandelt sich mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium:

$3KCy + FeS = Cy_3FeK_2 + KS$. Man dampft diese Lösung zur Krystallisation ein, und reinigt die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle von Blutlaugensalz durch nochmaliges Umkrystallisiren.

Das Ferrocyankalium giebt in wässeriger Lösung mit den meisten Salzen der schweren Metalle Niederschläge, welche häufig charakteristische Farben besitzen. In diesen Niederschlägen sind entweder die 2 Aeq. Kalium oder nur 1 Aeq. durch eine äquivalente Menge des angewendeten Metalls vertreten. Giesst man z. B. schwefelsaures Kupferoxyd in eine Lösung von Ferrocyankalium, so entsteht ein brauner Niederschlag von Ferrocyankupferkalium, $Cfy + Cu + K$. Bringt man dagegen umgekehrt Ferrocyankalium zu überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht ein dunkelpurpurrother Niederschlag von Ferrocyankupfer, $Cfy + 2Cu$. Silberoxydlösungen werden durch Ferrocyankalium weiss gefällt, indem sich unlösliches Ferrocyansilber, $Cfy + 2Ag$, ausscheidet, und in ähnlicher Weise verhalten sich die übrigen Metalllösungen. Mit Eisenoxydulsalzen giebt Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag, der an der Luft sich rasch blau färbt. Mit Eisenoxydsalzen entsteht dagegen sogleich ein schön blauer Niederschlag von der Formel $(3Cfy + 4Fe)$, oder $(Cfy\,fe_3)$, Berlinerblau genannt, der in der Oelmalerei sowie in der Färberei sehr häufig angewendet wird. Zwischen dem Anderthalbfach-Chloreisen und dem Ferrocyankalium findet hierbei folgende Zersetzung statt:

$$3(Cfy + 2K) + 2(Fe_2Cl_3) = (3Cfy + 4Fe) + 6KCl.$$

105. Ferridcyankalium (Anderthalbfach-Cyaneisenkalium), $2Cfy + 3K$. Leitet man in eine Lösung von Ferrocyankalium so lange Chlorgas, bis eine herausgenommene Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, und engt hierauf die Flüssigkeit ein, so krystallisiren beim Erkalten morgenrothe, durchsichtige monoklinometrische Krystalle von Ferridcyankalium, und die Mutterlauge scheidet beim Eindampfen farblose Krystalle von Chlorkalium ab. Die Bildung dieser Krystalle wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2(Cfy + 2K) + Cl = (2Cfy + 3K) + KCl.$$

Das Radical der Ferridcyanverbindungen ist mit dem Ferrocyan isomer, hat aber ein davon verschiedenes Aequivalent. Man kann annehmen, dass das Eisen sein Aequivalent geändert

hat, und von Ferrosum in Ferricum übergegangen ist. Man hat nämlich

Ferrocyankalium $\left.\begin{matrix}Cy_3\\FeK_2\end{matrix}\right\}$ Ferridcyankalium $\left.\begin{matrix}Cy_6\\fe_3K_3\end{matrix}\right\}$

Das Ferridcyankalium braucht 3,8 Thle. kaltes Wasser, aber viel weniger warmes Wasser zur Lösung. Es fällt die meisten Metalllösungen, indem an die Stelle der 3 Aeq. Kalium 3 Aeq. Metall treten. Silbersalze werden z. B. durch Ferridcyankalium gelb gefällt, indem unlösliches Ferridcyansilber, 2 Cfy + 3Ag, sich bildet. Eisenoxydsalze geben damit keinen Niederschlag, sondern eine braune Flüssigkeit, in welcher man Anderthalb-Cyaneisen neben einem Kalisalz annehmen kann:

$$(2\,Cfy + 3K) + Fe_2Cl_3 = (2\,Cfy + Fe_2) + 3\,KCl.$$

Eisenoxydulsalze geben dagegen mit Ferridcyankalium einen schönen blauen Niederschlag von Ferridcyaneisen, 2 Cfy + 3 Fe, welcher im Handel unter dem Namen Berlinerblau oder Turnbull's blue vorkommt. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$(2\,Cfy + 3K) + 3(FeO\,.\,SO_3) = (2\,Cfy + 3\,Fe) + 3(KO\,.\,SO_3).$$

Dasselbe ist trocken tiefblau mit einem Stich ins Kupferrothe.

Die Säure, welche den Ferridcyanverbindungen zu Grunde liegt, Ferridcyanwasserstoffsäure genannt, 2 Cfy + 3 H, erhält man, wenn man Ferrocyankalium zuerst durch Zusammenbringen mit essigsaurem Bleioxyd in Ferridcyanblei überführt und dieses genau durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abgegossene Flüssigkeit setzt beim Verdampfen bräunliche Nadeln von Ferridcyanwasserstoffsäure ab, welche einen herb sauren Geschmack besitzen und aus Eisenoxydulsalzen sogleich Berlinerblau fällen. Bei dem Erwärmen zersetzt sie sich leicht.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure ist ein in alkalischer Lösung kräftig wirkendes Oxydationsmittel. So oxydirt sie Jod- und Schwefelalkalimetalle, in Kali gelöstes Bleioxyd verwandelt sie in Bleihyperoxyd, während sich zugleich Ferrocyankalium bildet. So z. B.:

$$2\,Cfy\,.\,3K + KO + PbO = 2(Cfy + 2K) + PbO_2.$$

### Kobaltidcyankalium, $Cy_6Co_2 + 3K$.

106. Frisch gefälltes Kobaltoxydul löst sich in Cyankalium beim Erwärmen leicht unter Entwickelung von Wasserstoff auf, und beim Abdampfen scheiden sich blassgelbe durchsichtige

Krystalle von Kobaltidcyankalium aus, welche dem Ferridcyankalium isomorph sind. Ihre Entstehung wird dargestellt durch die Gleichung:

$$6KCy + 2CoO + HO = (3K + Cy_6Co_2) + 3KO + H.$$

Auch in dieser Verbindung lässt sich das Kobalt nicht durch die gewöhnlichen Reagentien entdecken, sondern es ist mit dem Cyan in näherer Verbindung als gepaartes Radical enthalten. Durch Säuren wird die Kobaltidcyanwasserstoffsäure abgeschieden, welche aber in dem Wasser gelöst bleibt. Die meisten Metalllösungen werden dagegen durch Kobaltidcyankalium gefällt, indem unlösliche Kobaltidcyanmetalle ($Cy_6Co_2 + 3M$) entstehen. Man benutzt dieses Verhalten der Cyanverbindung zur genauen Scheidung von Nickel und Kobalt.

### Platincyanverbindungen.

107. Einfach-Platincyankalium, $PtCy_2+K$, bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinschwamm oder beim Kochen von Zweifach-Chlorplatin mit Cyankalium. Behandelt man die Masse mit Wasser, so löst sich das Platincyankalium in Wasser auf und kann durch Abdampfen in Krystallen erhalten werden. Dieselben sind blassgelb und reflectiren in gewissen Richtungen das Licht lebhaft blau. Noch leichter erhält man es beim Auflösen von Einfach-Chlorplatin in Cyankalium. Mit anderen Metallsalzen vermischt, lassen sich daraus verschiedene Platincyanmetalle darstellen, in welchen 1 Aeq. Kalium durch 1 Aeq. eines anderen Metalles ersetzt ist. Viele von diesen Verbindungen sind in Wasser löslich und leicht in grossen Krystallen zu erhalten, welche durch ihre optischen Eigenschaften ausgezeichnet sind. Besonders schön ist das Magnesiumsalz, welches eine rothe Körperfarbe und metallisch grünen Reflex besitzt.

*Nitroprussidverbindungen* (Nitroferridcyanmetalle).

106. Mit diesem Namen bezeichnet man die Verbindungen eines gepaarten Radicals, welches durch Einwirkung von Salpetersäure aus Ferrocyanverbindungen entsteht. Das Radical, welches diesen Verbindungen zu Grunde liegt, entsteht aus dem Ferrocyan, indem aus 2 Aeq. desselben 1 Aeq. Cyan abgeschieden und durch 1 Aeq. Stickstoffoxyd ersetzt wird. Es selbst ist so wenig wie das Ferrocyan bis jetzt dargestellt worden, dagegen kennt man die Verbindung desselben mit Wasserstoff und vielen Metallen.

Das Nitroprussidnatrium, $2Na . Cy_5Fe_2NO_2$, welches am leichtesten von allen krystallisirt, erhält man durch Behandeln von 2 Aeq. gepulvertem Blutlaugensalz mit 5 Aeq. Salpetersäure, die man vorher mit Wasser verdünnt hat. Beim Erwärmen entwickeln sich Kohlensäure, Stickstoff und Blausäure. Sobald alles anfangs gebildete Ferridcyankalium zerstört ist, neutralisirt man die kaltgewordene Lösung mit kohlensaurem Natron und erhält nun beim Abdampfen zuerst Krystalle von salpetersaurem Kali und Natron, und aus der Mutterlauge rubinrothe, dem Ferridcyankalium ähnliche Krystalle des rhombischen Systems von Nitroprussidnatrium, $Fe_2Cy_5NO_2 + 2Na + 4HO$. Die Lösung der Krystalle in Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen röthlich weissen Niederschlag von Nitroprussidsilber, $Fe_2Cy_5NO_2 + 2Ag$, welcher, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, unter Abscheidung von Chlorsilber Nitroprussidwasserstoffsäure frei macht, die man aus der Lösung beim Verdunsten in zerfliesslichen dunkelrothen Krystallen erhält.

Die löslichen Nitroprussidmetalle werden durch Schwefelalkalimetalle purpurroth oder blau gefärbt, eine Farbe, die so intensiv ist, dass man mittelst Nitroprussidnatrium die geringsten Spuren löslicher Schwefelmetalle oder von Schwefelwasserstoff nachweisen kann.

## Chlorcyan.

109. Leitet man Chlorgas über feuchtes Cyanquecksilber im Dunkeln, so verbindet sich ein Theil des Chlors mit dem Quecksilber, ein anderer mit dem freiwerdenden Cyan. Das Chlorcyan, CyCl, welches hierbei entsteht, ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch und sehr giftig. Specif. Gewicht 2,12. Bei $-15^0$ verwandelt es sich in eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei $-18^0$ zu langen, durchsichtigen Nadeln erstarrt. Wasser, Weingeist, sowie Aether lösen dies Gas in reichlicher Menge auf. Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Bewahrt man das gasförmige Chlorcyan, welches man durch Kälte tropfbar flüssig gemacht hat, in zugeschmolzenen Glasröhren auf, so lässt es sich auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig erhalten; sobald man aber die Röhre öffnet, entweicht es augenblicklich als Gas. Nach einigen Tagen hat es indessen eine merkwürdige Veränderung erlitten. Es bilden sich in der Flüssigkeit Krystallnadeln, bis zuletzt die ganze Masse erstarrt.

Oeffnet man nun die Röhre, so entweicht kein Gas, sondern man findet nur festes Chlorcyan, welches erst bei 140° schmilzt und bei 190° kocht. Die Dampfdichte des festen Chlorcyans (6,35) ist das Dreifache der Dampfdichte des gasförmigen Chlorcyans. Man giebt daher dem festen Chlorcyan die Formel $Cy_3Cl_3$. Am leichtesten erhält man dasselbe, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wasserfreie Blausäure giesst und sie dann dem Sonnenlichte aussetzt.

Es giebt noch eine dritte isomere Verbindung von Chlor mit Cyan, nämlich das flüssige Chlorcyan, $Cy_2Cl_2$. Man erhält dieses durch Einleiten von Chlor in wässerige Blausäure, die man auf 0° erkaltet, und Behandeln der Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd. Destillirt man hierauf unter Zusatz von Chlorcalcium, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die heftig riecht, bei 15,5° siedet und bei — 5° erstarrt.

Bei dem Einleiten von Chlor in verdünnte, kalte Blausäure entwickeln sich schwer condensirbare Dämpfe von Chlorcyanwasserstoff, die man am besten durch Einleiten in kaltes Wasser verdichtet. Es bildet eine leichte und bei etwa 20° siedende Flüssigkeit von der Formel $Cy_2Cl_2 + CyH$; sie liefert mit Quecksilberoxyd zusammengebracht flüssiges Chlorcyan und Cyanquecksilber.

In ähnlicher Weise, wie mit Chlor, verbindet sich das Cyan mit Brom und mit Jod. Beide Verbindungen erhält man aus Cyanquecksilber durch die Einwirkung von Brom oder Jod. Beide sind bei gewöhnlicher Temperatur feste, in der Wärme leicht flüchtige Körper.

### *Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff.*

110. Man kennt vier isomere Verbindungen, welche zum Theil auch gleich zusammengesetzte Salze geben, nämlich:

Cyansäure . . . $C_2HNO_2 = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} O_2$

Knallsäure . . . $C_4H_2N_2O_4$

Cyanursäure . . $C_6H_3N_3O_6 = \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\} O_6$

Isocyansäure . . $C_6H_3N_3O_6$

Von diesen sind besonders die Cyansäure und Cyanursäure nahe verwandt, da sie leicht in einander verwandelt werden können. Ebenso zeigen Knallsäure und Isocyansäure gewisse Beziehungen zu einander.

$$\text{Cyansäure: } CyO + HO = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

111. Die Cyansäure bildet sich häufig durch Oxydation des Cyans, z. B. bei der Behandlung von Cyan mit Bleihyperoxyd, beim Schmelzen von Cyankalium an der Luft, mit Bleioxyd, Salpeter, Braunstein u. s. w. Sie bildet sich ferner neben Cyankalium, wenn man Cyangas in Kalilauge leitet:

$$2KO + 2Cy = KCy + KO \,.\, CyO.$$

Um sie darzustellen, erhitzt man die ihr isomere Cyanursäure in einer kleinen Retorte bis zum schwachen Glühen, und verdichtet den übergehenden Cyansäuredampf in einer kalten Vorlage. Man erhält so das Cyansäurehydrat als eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt und wie concentrirte Essigsäure riecht. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie augenblicklich unter heftigen Schmerzen eine Blase. Ueberlässt man die Säure sich selbst, so verwandelt sie sich unter starker Erhitzung in einen weissen porzellanartigen Körper, Cyamelid genannt, welcher der Cyansäure gleich zusammengesetzt, daher wohl ihr polymer ist. Bei dem Erhitzen verwandelt sich das Cyamelid wieder in Cyansäure, welche überdestillirt.

Kommt Cyansäure mit Wasser zusammen, so zersetzt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung in zweifach-kohlensaures Ammoniak, so dass die anfänglich saure Reaction der Flüssigkeit schnell in eine alkalische übergeht:

$$C_2NHO_2 + 2HO = 2CO_2 + NH_3.$$

Bei 0° findet diese Zersetzung nur sehr langsam statt.

Die Cyansäure vereinigt sich mit den Basen zu neutral reagirenden Salzen. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und halten im trocknen Zustande Glühhitze ohne Zersetzung aus. Sie fällen in wässeriger Lösung salpetersaures Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul weiss, Kupferoxyd aber grünbraun. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Kohlensäure, welche durch etwas unzersetzte Cyansäure einen stechenden Geruch besitzt, und die Schwefelsäure vereinigt sich mit Ammoniak.

112. Cyansaures Kali, KO . CyO. Zur Darstellung dieses Salzes schmilzt man Cyankalium bei schwächer Glühhitze in einem eisernen Tiegel und bringt trocknes Bleioxyd

oder Mennige hinzu, bis sich Gasblasen zu entwickeln anfangen. Die erkaltete Masse kocht man mit starkem Weingeist aus, und bei dem Erkalten krystallisirt dann das cyansaure Kali aus. Das Bleioxyd giebt hierbei seinen Sauerstoff an das Cyan ab und wird zu metallischem Blei. Das Salz krystallisirt in farblosen Blättchen und Nadeln, ähnlich wie chlorsaures Kali. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist. Mit Wasser gekocht, zerfällt es allmälig in kohlensaures Kali und Ammoniak:

$$C_2NKO_2 + 4HO = KO \cdot CO_2 + NH_4O \cdot CO_2.$$

Eine einfache Methode zur Darstellung von cyansaurem Kali besteht darin, getrocknetes Ferrocyankalium mit seinem halben Gewicht trocknem Braunstein gemengt auf einer Eisenplatte zu erwärmen, bis die Masse weich geworden ist. Hierbei wird das Eisen in Oxyd verwandelt, das Cyankalium geht in cyansaures Kali über und nimmt den Sauerstoff theils vom Manganhyperoxyd, theils aus der Luft auf. Man zieht aus dem Rückstande das cyansaure Kali mit kochendem Alkohol aus.

113. Cyansaures Ammoniak, $NH_4O \cdot CyO$. Der Cyansäuredampf bildet, mit trocknem Ammoniakgas zusammenkommend, ein schneeweisses, krystallinisch-wolliges Pulver, welches in Wasser gelöst, mit Kali, unter Bildung von cyansaurem Kali, Ammoniak entwickelt. Dampft man die wässerige Lösung aber ein, so verwandelt sich das cyansaure Ammoniak in den isomeren Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$).

$$\text{Cyanursäure: } Cy_3O_3 + 3HO = \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

114. Die Cyansäure geht unter gewissen Umständen in Cyanursäure über. Versetzt man eine Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure, so krystallisirt saures cyanursaures Kali aus. Die Cyanursäure bildet sich ferner beim Kochen von festem Chlorcyan mit Wasser:

$$Cy_3Cl_3 + 6HO = 3HCl + H_3Cy_3O_6.$$

Am einfachsten stellt man sie aber aus dem Harnstoff dar, indem man ihn gelinde erhitzt, bis er aus dem anfänglich geschmolzenen Zustande wieder in den festen Zustand übergegangen ist. Der Rückstand wird in Kali gelöst und durch Salzsäure die Cyanursäure abgeschieden. Die Zersetzung des Harnstoffes geschieht nach der Gleichung:

$$3C_2H_4N_2O_2 = C_6N_3H_3O_6 + 3NH_3.$$

Die Krystalle der Cyanursäure, die sich hierbei abscheiden, sind farblos, von schwach saurer Reaction, und enthalten

4 Aeq. Wasser, die sie bei 100° verlieren. Die Cyanursäure bildet mit den Basen drei Reihen von Salzen, ähnlich wie die Phosphorsäure, nämlich:

dreifach-saure Salze . . . $\left.\begin{matrix}M\\H_2\end{matrix}\right\} Cy_3O_6 = MO \,.\, 2HO \,.\, Cy_3O_3$

anderthalbfach-saure Salze $\left.\begin{matrix}M_2\\H\end{matrix}\right\} Cy_3O_6 = 2MO \,.\, HO \,.\, Cy_3O_3$

neutrale Salze . . . . . $M_3\ Cy_3O_6 = 3MO \,.\, Cy_3O_3$.

Die Salze der Cyanursäure krystallisiren fast sämmtlich; die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die Erdalkalisalze und die Salze der schweren Metalle sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Von den Salzen mit 3 Aeq. Metall kennt man nur das Silber- und das Bleisalz.

Die Cyanursäure liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorchlorid festes Chlorcyan:

$$\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\} O_6 + 3\,PCl_5 = Cy_3Cl_3 + 3\left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 3\,HCl.$$

Knallsäure: $C_4H_2N_2O_4$ oder $C_8H_4N_4O_8$.

115. Die knallsauren Salze sind mit den cyansauren und cyanursauren Salzen isomer, besitzen aber eine wesentlich verschiedene Constitution, indem sie den Stickstoff nur zum Theil als Cyan, zum Theil als Untersalpetersäure enthalten. Obgleich nun die Säure der knallsauren Salze für sich nicht darstellbar ist, können wir doch in der Formel der Salze die Metalle durch eine äquivalente Menge von Wasserstoff ersetzen und somit obige Formel der hypothetischen Knallsäure aufstellen. Ihre Constitution wurde durch folgende zwei Formeln auszudrücken versucht:

1) $C_2(NO_4)CyH_2$ entsprechend der Grundform $C_2H_4$

2) $\left.\begin{matrix}C_4(NO_4)_2H_2\\C_4\quad N_2\quad H_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4X_2H_2\\Cy_2\quad H_2\end{matrix}\right\}$

Letztere Formel unterscheidet sich nur dadurch von der ersten, dass sie das Molekül doppelt so gross annimmt; die knallsauren Salze sind nach ihr nur Doppelsalze von Cyanmetallen mit einer Nitroverbindung, welche jedoch selbst Metalle enthalten kann. Sie sind giftig wie die Cyanmetalle.

Man kennt nur eine einzige Entstehungsweise der knallsauren Salze, nämlich durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart eines Silber- oder Quecksilbersalzes. Die Säure, welche man auf diese Weise mit Silber- oder Queck-

silberoxyd verbunden erhält, lässt sich frei von Basen nicht darstellen.

Die knallsauren Salze haben die Eigenschaft, durch Stoss, Erhitzen oder durch blosse Berührung mit Schwefelsäure unter heftiger Explosion sich zu zersetzen. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak liefern sie Harnstoff und Schwefelcyanwasserstoffsäure. Mit Chlorgas behandelt geben sie Chlorcyan, $C_2NCl$, und Chlorpikrin $C_2(NO_4)Cl_3$.

Die Knallsäure liefert mit den Basen zwei Reihen von Salzen; dieselben enthalten auf 4 Aeq. Kohlenstoff entweder 2 Aeq. Metall (neutrale Salze) oder 1 Aeq. Metall und 1 Aeq. Wasserstoff (saure Salze).

116. Knallsaures Quecksilberoxyd (Howard's Knallquecksilber), $C_4N_2Hg_2O_4$. Man stellt dieses Salz durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilber in 12 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht und Zusatz von 11 Thln. Weingeist dar. Nachdem das Quecksilber in der Salpetersäure sich gelöst hat, giesst man erst die Hälfte des Weingeistes hinzu, und mässigt die bald eintretende heftige Einwirkung durch allmäligen Zusatz des übrigen Weingeistes. Die anfangs eintretende Schwärzung, durch Ausscheidung von metallischem Quecksilber, verschwindet bald und es scheidet sich Knallquecksilber in krystallinischen Flocken aus, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigt.

Das Knallquecksilber bildet weisse, seideglänzende, zart anzufühlende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem leichter löslich. Es verpufft durch Stoss mit röthlichem Licht, mit Hinterlassung eines glänzenden Metallflecks. Das Knallquecksilber dient, mit $^1/_3$ Salpeter gemengt, als Entzündungsmittel in den Zündhütchen.

117. Das neutrale knallsaure Silberoxyd (Knallsilber), $C_4N_2Ag_2O_4$, erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Silber in 20 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht, Zusatz von 27 Thln. Weingeist und gelindes Erwärmen, bis die Flüssigkeit siedet, worauf man noch 27 Thle. Weingeist zusetzt und ruhig erkalten lässt. Hierbei scheidet sich das Knallsilber in weissen, seideglänzenden Nadeln ab, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind und von 36 Thln. kochendem Wasser gelöst werden. Bis 100° lässt es sich erhitzen, in höherer Temperatur verpufft es, sowie auch durch den schwächsten Stoss

selbst unter Wasser. Man muss daher bei der Darstellung dieses Körpers grosse Vorsicht anwenden.

Man kann das Knallsilber auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd darstellen:

$$C_4H_6O_2 + 2(AgO : NO_5) + 2NO_3 = C_4N_2Ag_2O_4 + 6HO + 2NO_5.$$

Diese Reaction erklärt die Bildung des Knallsilbers nach der ersten Weise, indem die Salpetersäure einen Theil des Alkohols oxydirt und hierdurch in salpetrige Säure übergeht, welche hierauf die Bildung von Knallsäure bewirkt. Setzt man zu einer kochenden Knallsilberlösung so lange Chlorkalium, als noch Chlorsilber sich abscheidet, und dampft die klare Lösung zur Krystallisation ein, so erhält man knallsaures Silberoxyd-Kali, $C_4N_2AgKO_4$, in schön weissen, metallisch glänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen heftig detoniren. Durch Chlormetalle wird nämlich aus dem Knallsilber nur die Hälfte des Silbers als Chlorsilber ausgeschieden.

118. Das saure knallsaure Silberoxyd, $C_4N_2AgHO_4$, wird durch Salpetersäure aus der wässerigen Lösung von knallsaurem Silberoxyd-Kali als ein weisses Pulver gefällt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem und reagirt sauer.

Die übrigen Salze der Knallsäure, welche wenigstens 1 Aeq. eines schweren Metalles enthalten müssen, erhält man aus dem Knallsilber oder Knallquecksilber durch Kochen ihrer Lösung mit metallischem Kupfer, Zink u. s. w.

### Fulminursäure (Isocyansäure): $C_6N_3H_3O_6$.

119. Diese mit der Cyanursäure isomere einbasische Säure entsteht aus knallsaurem Quecksilberoxyd durch Einwirkung der Chloralkalimetalle. Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium oder Salmiak scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, und die filtrirte Lösung enthält Quecksilberchlorid nebst fulminursaurem Salz. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Quecksilberchlorid als weisser Präcipitat abgeschieden, so dass beim Eindampfen das fulminursaure Salz krystallisirt.

Die Fulminursäure (aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden) wird durch Verdunsten aus ihrer Lösung als feste, gelbliche, kaum krystallinische Masse erhalten. Sie

verpufft beim Erhitzen schwach. Sie löst sich leicht in Wasser zu einem sauer schmeckenden Syrup.

Die Entstehung der Fulminursäure erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_8N_4H_4O_8 + 2HO = C_6N_3H_3O_6 + C_2O_4 + NH_3,$$

nach welcher 1 Aeq. Cyansäure, in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt, ausgetreten wäre. Die Constitution der Fulminursäure ist noch sehr zweifelhaft. Neuerdings hat man sie durch das Schema:

$$\left.\begin{matrix} C_4(NO_4)H_2O_2 \\ Cy \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ausgedrückt, wonach sie dem Typus „Ammoniak" entsprechen und die Radicale Nitroacetyl und Cyan enthalten würde.

Das fulminursaure Kali, $KO.Cy_3H_2O_5 = Cy_3H_2KO_6$, bildet lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind, und beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung verglimmen.

Auch die übrigen neutralen Salze der Fulminursäure enthalten 1 Aeq. Metall und sind sämmtlich in heissem Wasser löslich. Ein basisches Bleisalz erhält man durch Fällen der Lösung des Kalisalzes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd als einen in kaltem Wasser schwer löslichen, krystallinischen, farblosen Niederschlag.

Die Fulminursäure liefert bei der Behandlung mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure Trinitroacetonitril, $C_4X_3N$.

---

## Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle).

$$M.C_2NS_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} Cy \\ M \end{matrix}\right\} S_2.$$

120. Schwefelcyanverbindungen bilden sich aus Cyanmetallen und Schwefel, oder aus Mehrfach-Schwefelalkalimetallen und Cyangas, oder Cyanwasserstoff. Sie finden sich zum Theil in der Natur; der Speichel enthält stets Schwefelcyanmetalle, und das Senföl ist die Schwefelcyanverbindung des Radicals Allyl, $C_6H_5$.

Man kann annehmen, dass diese Verbindungen ein gepaar-

tes Radical, $C_2NS_2$, Schwefelcyan oder Rhodan genannt, enthalten, oder man kann die Zusammensetzung derselben von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ ableiten, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Cyan ersetzt ist. Das Radical, welches in diesen Verbindungen angenommen wird, ist nicht für sich dargestellt worden. Leitet man Chlorgas in eine Auflösung von Schwefelcyankalium, so entsteht ein gelbrother Niederschlag, den man früher für das isolirte Radical Schwefelcyan hielt; derselbe enthält aber auch Wasserstoff. Die Zusammensetzung desselben ist: $C_6N_3HS_6$. Man nennt es Pseudoschwefelcyan. Es entspricht der Persulfocyansäure (124), wenn man darin 1 Aeq. Wasserstoff durch Cyan vertreten annimmt.

121. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure, $H.CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S_2$, erhält man durch Zersetzung von Schwefelcyanquecksilber durch trocknes Schwefelwasserstoffgas als eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche sich in Wasser löst, stark sauer schmeckt und wie starke Essigsäure stechend riecht. Sie lässt sich mit Wasser unzersetzt überdestilliren.

122. Schwefelcyankalium, $K.CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S_2$. Dieses Salz erhält man leicht durch Erhitzen eines Gemenges von 46 Thln. geröstetem Blutlaugensalz, 17 Thln. kohlensaurem Kali und 32 Thln. Schwefel. Die zuletzt gelinde geglühte und geschmolzene Masse kocht man mit Weingeist aus, und erhält beim Erkalten das Schwefelcyankalium in wasserhellen, langen, gestreiften Säulen, welche schon bei schwachem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Es zerfliesst an der Luft und löst sich sehr leicht in Wasser auf.

123. Schwefelcyanammonium, $NH_4.CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix}Cy\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2$. Man kann dieses Salz durch Zersetzung von Schwefelcyankupfer mit Schwefelammonium darstellen, doch ist es leichter durch Vermischen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium (welches mit Schwefel gesättigt ist) zu bereiten:

$$CyH + NH_4S + S_2 = NH_4.CyS_2 + HS.$$

Es entweicht dabei Schwefelwasserstoffgas und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten farblose, äusserst leicht lösliche Krystallblätter von Schwefelcyanammonium.

Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak in weingeistiger Lö-

sung erwärmt, liefert Schwefelcyanammonium und Schwefelammonium:

$$C_2S_4 + 4\,NH_3 = NH_4 \cdot C_2NS_2 + 2\,NH_4S.$$

Die übrigen Schwefelcyan-Alkalimetalle und -Erdmetalle sind in Wasser löslich, während die Verbindungen mit schweren Metallen nur wenig löslich oder unlöslich sind. Die löslichen Schwefelcyanmetalle färben neutrale Eisenoxydlösungen blutroth, eine sehr empfindliche Reaction, durch welche man sowohl Schwefelcyan wie Eisenoxyd in den geringsten Mengen nachweisen kann.

Aus den Schwefelcyanverbindungen entsteht durch Verwandlung eine grosse Anzahl theils schwefelhaltiger, theils schwefelfreier Producte, von welchen wir einige näher beschreiben wollen.

Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure (Persulfocyansäure):

$$C_4N_2H_2S_6 = Cy_2H_2S_6.$$

124. Setzt man zu einer gesättigten Lösung von Schwefelcyankalium das sechsfache Volum concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich beim Stehen die Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure in gelben Nadeln ab. Die Säure ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leichter löslich. Mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, mit vielen schweren Metallen unlösliche Verbindungen, z. B. $Cy_2Pb_2S_6$.

Bei der Bildung der Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure tritt aus der Schwefelcyanwasserstoffsäure Blausäure aus:

$$3\,(C_2NHS_2) = C_2NH + C_4N_2H_2S_6.$$

Cyansulfid: CyS oder $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S_2$.

125. Es entsteht aus Schwefelcyansilber durch Einwirkung von Jodcyan, letzteres in Aether gelöst:

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Ag\end{matrix}\right\}S_2 + CyJ = \left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S_2 + AgJ.$$

Die Masse wird mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und die Lösung verdampft.

Es hinterbleibt in wasserhellen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 60°, sublimirt aber schon bei 30° in dünnen Blättchen. Es löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, auch in Wasser, doch zersetzt es sich in letzterer Lösung bald. Mit Kalilauge bildet es cyansaures Kali und Schwefelcyankalium.

## Mellonverbindungen (Mellonüre): $C_{18}N_{13}M_3$.

126. Die Schwefelcyanalkalimetalle verwandeln sich durch verschiedene Einwirkungen, indem der Schwefel als Schwefelkohlenstoff und Schwefelmetall austritt, in Mellonverbindungen (Mellanverbindungen). Man kann diese Verwandlungen durch folgendes Schema darstellen:

$$\underbrace{13\,(C_2NKS_2)}_{\text{Schwefelcyan-kalium}} = \underbrace{C_{18}N_{13}K_3}_{\text{Mellon-kalium}} + 8\,CS_2 + 10\,KS$$

Es bildet sich z. B. beim Zusammenschmelzen von Schwefelcyankalium mit Antimonchlorür, Wismuthchlorür, mit Melam, oder mit Schwefelcyankupfer, wobei die schweren Metalle in Schwefelmetalle übergehen. Die drei Aequivalente Kalium des Mellonkaliums lassen sich theilweise oder ganz durch andere Metalle oder Wasserstoff vertreten.

Man kennt z. B.:

$C_{18}N_{13}K_3$; $C_{18}N_{13}K_2H$; $C_{18}N_{13}KH_2$ und $C_{18}N_{13}H_3$; $C_{18}N_{13}Ag_3$.

Zur Darstellung des Mellonkaliums schmilzt man 7 Thle. Schwefelcyankalium, setzt 3 Thle. Antimonchlorür in kleinen Portionen zu, und erhitzt zuletzt so stark, dass das Schwefelantimon schmilzt. Die geschmolzene und wieder erkaltete Masse wird mit kochendem Wasser ausgelaugt, das gelöste Schwefelkalium mit Bleioxydhydrat entfernt, worauf beim Erkalten Mellonkalium in feinen, seideglänzenden weissen Nadeln anschiesst, die 10 Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in warmem; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Giesst man die Lösung des Mellonkaliums in warme, verdünnte Salzsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung: $C_{18}N_{13}H_2K$, der selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich ist.

Vermischt man concentrirte Lösungen von Mellonkalium mit Essigsäure, so krystallisirt ein lösliches saures Salz, $C_{18}N_{13}HK_2$, in glänzenden, schiefrhombischen Blättchen.

Das Mellonsilber, $C_{18}N_{13}Ag_3$, ist ein weisser Niederschlag.

Die Mellonwasserstoffsäure, welche man aus Mellonquecksilber durch Schwefelwasserstoff abscheiden kann, ist in Wasser sehr leicht löslich, stark sauer und wird beim Eindampfen leicht zersetzt.

Was die Constitution der Mellonverbindungen betrifft, so kann man in ihnen ein Radical Mellon (oder Mellan), $C_{18}N_{13}$, annehmen, welches mit 3 Aeq. Radical sich vereinigt.

Man kann aber auch das Radical Cyan in folgender Zusammensetzung in den Mellonverbindungen annehmen:

$$\left.\begin{matrix} Cy_3N \\ Cy_3N \\ Cy_3N \\ M_3N \end{matrix}\right\} = 3\,(Cy_3N) + M_3N.$$

Beim starken Erhitzen der Mellonwasserstoffsäure (sowie vieler anderen Stoffe, wie Pseudoschwefelcyan, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Guanidin, Schwefelmellonwasserstoffsäure) bleibt ein gelber Rückstand, der erst in starker Glühhitze unter Freiwerden von Cyan und Stickstoffgas sich verflüchtigt, und den man früher für das Radical der Mellonverbindungen hielt. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{18}N_{12} = 3\,(C_6N_4)$. Die Entstehung dieses Pseudomellons erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_{18}N_{13}H_3 = C_{18}N_{12} + NH_3.$$

Cyamelursäure: $C_{12}H_3N_7O_6$.

127. Beim Kochen von Mellonkalium mit concentrirter Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und es entsteht cyamelursaures Kali und Ammelid (Melanurensäure):

$$\underbrace{C_{18}N_{13}K_3}_{\text{Mellonkalium}} + 10\,HO = \underbrace{C_{12}K_3N_7O_6}_{\text{cyamelursaures Kali}} + \underbrace{C_6H_4N_4O_4}_{\text{Ammelid}} + 2\,NH_3$$

Das cyamelursaure Kali scheidet sich beim Erkalten in Krystallnadeln ab, das Ammelid bleibt in der Mutterlauge gelöst.

Säuren scheiden aus dem Kalisalz die Cyamelursäure als weissen, krystallinischen Niederschlag ab; in kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich, leichter in kochendem. Sie enthält 3 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Beim Kochen mit Salpetersäure oder anderen starken Säuren geht sie in Cyanursäure über:

$$C_{12}H_3N_7O_6 + 6\,HO = 2\,C_6H_3N_3O_6 + NH_3.$$

Mit Ausnahme der cyamelursauren Alkalien sind die übrigen Salze der Säure in Wasser unlöslich.

Schwefelmellonwasserstoffsäure: $H.C_6N_4H_3S_4$.

128. Diese Säure entsteht beim Auflösen von Pseudoschwefelcyan in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Es

entweichen hierbei Schwefelwasserstoff und Kohlensäure; die Lösung enthält Schwefelmellonkalium, Schwefelcyankalium und Schwefel scheidet sich ab. Folgende Gleichung stellt diese Umsetzung dar:

$$2\,C_6N_3HS_6 + 3\,(HS\,.\,KS) + 4\,HO = K\,.\,C_6N_4H_3S_4 + 2\,(K\,.\,C_2NS_2) + 6\,HS + 2\,CO_2 + 4\,S.$$

Durch Zusatz von Essigsäure kann man die Schwefelmellonwasserstoffsäure aus der Lösung fällen und durch Auflösen in Ammoniak von beigemengtem Schwefel trennen. Sie ist beinahe unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, geschmacklos, röthet Lackmus. Sie zerfällt beim Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas und einen gelben Rückstand (den man früher Mellon nannte):

$$C_6H_4N_4S_4 = C_6N_4 + 4\,HS.$$

Mit den Alkalien und Erdalkalien bildet die Säure lösliche und krystallisirbare Salze; mit den schweren Metallen geht sie meist unlösliche Verbindungen ein.

---

## Stickstofffreie Radicale und ihre Verbindungen.

---

129. Die Zahl der stickstofffreien Säuren ist weit grösser als die der stickstoffhaltigen. Sie gehören vorzugsweise dem Pflanzenreiche an, obwohl auch einige im Thierorganismus sich bilden, andere endlich künstlich dargestellt werden.

Wir werden sie in homologen Reihen geordnet beschreiben und bei jeder einzelnen Säure die in nächster Beziehung zu ihr stehenden Stoffe anführen. Wir beginnen mit den einbasischen Säuren und lassen hierauf die zweibasischen und dreibasischen Säuren folgen.

### *Einbasische Säuren.*

130. Sie enthalten (als Hydrate) meistens 4 Aeq. Sauerstoff und entweder eben so viele, oder weniger Wasserstoff-

wie Kohlenstoff-Aequivalente. Sie sind mit wenigen Ausnahmen ohne Zersetzung flüchtig.

Es gehören hierher besonders drei homologe Reihen, nämlich:

die Reihe der fetten Säuren . . . . . $C_{2n}H_{2n}O_4$,
die Reihe der Oelsäuren . . . . . $C_{2n}H_{2(n-1)}O_4$,
die Reihe der aromatischen Säuren . . . . $C_{2n}H_{2(n-4)}O_4$,

woran noch mehrere einzeln stehende Säuren sich schliessen.

### Reihe der fetten Säuren: $C_{2n}H_{2n}O_4$.

131. Diese Säuren, deren Mehrzahl in den Fetten des Pflanzen- und Thierreichs sich findet, sind hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens nahe mit einander verwandt.

Man nimmt in ihnen entweder ein sauerstoffhaltiges Radical $C_{2n}H_{2n-1}O_2$, oder ein sauerstofffreies Radical $C_{2n}H_{2n-1}$ an. Keines dieser Radicale ist bis jetzt isolirt worden. Die sauerstoffhaltigen Radicale, welche man in diesen Säuren annimmt, können als gepaarte Radicale betrachtet werden, bestehend aus einem Alkoholradical nebst Carbonyl (Kohlensäureradical); z. B.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Radical der Ameisensäure | $C_2HO_2$ | = | $H \cdot C_2O_2$ |
| „ „ Essigsäure | $C_4H_3O_2$ | = | $C_2H_3 \cdot C_2O_2$ |
| „ „ Propionsäure | $C_6H_5O_2$ | = | $C_4H_5 \cdot C_2O_2$ |
| „ „ Buttersäure | $C_8H_7O_2$ | = | $C_6H_7 \cdot C_2O_2$ |
| „ „ Valeriansäure | $C_{10}H_9O_2$ | = | $C_8H_9 \cdot C_2O_2$ |
| „ „ Capronsäure | $C_{12}H_{11}O_2$ | = | $C_{10}H_{11} \cdot C_2O_2$ |

u. s. w.

In der That lassen sich diese Säuren aus Kohlensäure und Verbindungen der Alkoholradicale zusammensetzen; z. B.:

$$\underbrace{C_4H_5 \cdot K}_{\text{Aethylkalium}} + \underbrace{C_2O_2 \cdot O_2}_{\text{Kohlensäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \cdot C_2O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{propions. Kali}}$$

Auch zerfallen die Säuren bei vielen Einwirkungen in Kohlensäure und Verbindungen der Alkoholradicale; z. B. bei der Elektrolyse und bei der Zersetzung in der Hitze.

Von den Verbindungen, welche in naher Beziehung zu den Säuren stehen, werden wir hier beschreiben:

1. Die Anhydride oder wasserfreien Säuren; sie werden durch Behandlung der trocknen Alkalisalze mit den Chloriden der Säureradicale dargestellt, und enthalten entweder zweimal dasselbe Radical oder zwei verschiedene Radicale, z. B.:

$\left.\begin{matrix}C_4\,H_3\,O_2\\C_4\,H_3\,O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsäureanhydrid

$\left.\begin{matrix}C_{14}\,H_5\,O_2\\C_4\,H_3\,O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Benzoëessigsäureanhydrid

Im Falle die Säure im Wasser leicht löslich ist, wird das Anhydrid in der Regel gleichfalls unter Zersetzung gelöst; die Anhydride der in Wasser unlöslichen Säuren werden von Wasser schwierig zersetzt, leicht von Alkalien, womit sie lösliche Salze bilden.

2. Die chlorhaltigen und bromhaltigen Substitutionsproducte der Säuren. Sie enthalten ein von dem Radical der Säure durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor oder Brom abzuleitendes Radical. In der Regel werden dabei 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch Chlor vertreten. Das chlorhaltige Radical lässt sich unverändert in die verschiedenen Typen einführen; bei Einwirkung überschüssiger Alkalien tritt das Chlor jedoch häufig als Chlormetall aus, ohne dass Wasserstoff eintritt:

(Chloressigsaures Kali) $\left.\begin{matrix}C_4\,H_2\,Cl\,O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4\,H_2\,O_2\\H\,K\end{matrix}\right\}O_4$ (Glycolsaures Kali)

3. Die Aldehyde. Sie lassen sich als die Wasserstoffverbindungen des Säureradicals betrachten:

Säurehydrat $\left.\begin{matrix}C_{2n}\,H_{2n-1}\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Aldehyd $\left.\begin{matrix}C_{2n}\,H_{2n-1}\,O_2\\H\end{matrix}\right\}$

Der Theorie der sauerstofffreien Radicale zufolge werden sie als die niederen Oxyde der Säuren betrachtet:

Säurehydrat $H\,O\,.\,(C_{2n}\,H_{2n-1})\,O_3$

Aldehyd $H\,O\,(C_{2n}\,H_{2n-1})\,O.$

Sie gehen durch Oxydation, unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff, leicht in Säuren über, reduciren daher die Oxyde der edlen Metalle. Sie vereinigen sich mit Ammoniak, sowie mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen. Letztere sind in Wasser meist schwer löslich, in Salzlösungen unlöslich, und werden daher öfters zur Trennung der Aldehyde von anderen Verbindungen gebraucht.

Die Säuren lassen sich durch Destillation ihrer Kalksalze mit ameisensaurem Kalk in die Aldehyde zurückverwandeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\,.\,C_2H_3\\Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{essigsaurer Kalk}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\,.\,H\\Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{ameisens. Kalk}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\,.\,C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{kohlens. Kalk}}$$

Durch Einwirkung von trocknem Chlorgas gehen die Aldehyde in Chloride über.

4. Die Chloride der sauerstoffhaltigen Radicale (oder die Oxychloride der sauerstofffreien Radicale) haben die Formel:

$$(C_{2n}H_{2n-1}O_2)Cl \quad \text{oder} \quad (C_{2n}H_{2n-1})\begin{matrix}Cl\\O_2\end{matrix}\Big\}$$

Sie entstehen bei der Behandlung der Säuren mit Phosphorchlorid (66) oder aus den Alkalisalzen mit Phosphoroxychlorid (66).

Mit Wasser zersetzen sie sich in Säuren und Chlorwasserstoffsäure, um so rascher, je leichter die Säure in Wasser löslich ist:

$$\begin{matrix}C_{2n}H_{2n-1}O_2\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O_2 = \begin{matrix}C_{2n}H_{2n-1}O_2\\H\end{matrix}\Big\}O_2 + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}$$

5. Die Ketone (oder Acetone). Sie enthalten zwei verschiedene Radicale, nämlich das Radical der Säure und ein kohlenstoffärmeres Alkoholradical. Bei der Annahme sauerstoffhaltiger Radicale kann man ihre Constitution durch das Schema:

$$\begin{matrix}C_{2n} & H_{2n-1}O_2\\C_{2n-2} & H_{2n-1}\end{matrix}\Big\}$$

ausdrücken. Die Theorie der sauerstofffreien Radicale nimmt zwei verschiedene Oxyde in ihnen an:

$$(C_{2n}H_{2n-1})O + (C_{2n-2}H_{2n-1})O.$$

In diesen gewöhnlichen Ketonen lässt sich auch dasselbe Alkoholradical zweimal in Verbindung mit $C_2O_2$ (Carbonyl) annehmen:

$$\begin{matrix}C_{2n-2}H_{2n-1} \cdot C_2O_2\\C_{2n-2}H_{2n-1}\end{matrix}\Big\}$$

Es giebt aber auch gemischte Ketone, welche zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten, wie z. B.:

$$\begin{matrix}C_8H_9 \cdot C_2O_2\\C_2H_3\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C_8H_9\\C_2H_3\end{matrix}\Big\}C_2O_2.$$

Erstere Ketone entstehen bei der trocknen Destillation der Kalksalze (oder anderer Salze), einer einzelnen Säure, wobei kohlensaurer Kalk im Rückstand bleibt; letztere dagegen bei der trocknen Destillation eines Gemenges der Kalksalze zweier verschiedener Säuren; z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3 \cdot C_2O_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{essigsaurer Kalk}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3 \cdot C_2O_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{essigsaurer Kalk}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aceton}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ Ca_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{kohlensaurer Kalk}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3 \cdot C_2O_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{essigsaurer Kalk}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9 \cdot C_2O_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{valerians. Kalk}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ C_8H_9\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Methylbutylaceton}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ Ca_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{kohlensaurer Kalk}}$$

Künstlich lassen sich die Ketone zusammensetzen durch Einwirkung von Chloriden der Säureradicale auf Metallverbindungen der Alkoholradicale; so entsteht aus Acetylchlorid und Zinkmethyl Aceton:

$$C_4H_3O_2Cl + C_2H_3Zn = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ C_2H_3\end{matrix}\right\} + ZnCl.$$

Die Ketone nähern sich den Aldehyden in manchen Beziehungen; in ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich dadurch, dass erstere ein Alkoholradical an der Stelle des typischen Wasserstoffs der letzteren enthalten. Sie vereinigen sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien wie die Aldehyde, geben jedoch keine Verbindung mit Ammoniak. Sie widerstehen den Oxydationsmitteln weit mehr als die Aldehyde und geben mit schmelzendem Kalihydrat zwei verschiedene Säuren.

Alle diese Säuren sind unzersetzt flüchtig, aber der Siedepunkt liegt um so höher, je grösser ihr Aequivalent ist. Die ersten Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, welche erst in niederer Temperatur fest werden. Die höheren Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, deren Schmelzpunkt für einen Mehrgehalt von $C_2H_2$ um 3° bis 4° steigt. Mit Ausnahme der beiden ersten Glieder der Reihe sind die Säuren und ihre Salze sämmtlich fettig anzufühlen. Die unteren Glieder sind in Wasser löslich, doch nimmt mit steigendem Aequivalent die Löslichkeit ab, und die höheren Glieder sind in Wasser unlöslich. Sie lösen sich sämmtlich in Alkohol und Aether auf.

Die einzelnen Glieder dieser Reihe sind:

| | |
|---|---|
| Ameisensäure | $C_2H_2O_4$ |
| Essigsäure | $C_4H_4O_4$ |
| Propionsäure (Metacetonsäure) | $C_6H_6O_4$ |
| Buttersäure | $C_8H_8O_4$ |
| Baldriansäure | $C_{10}H_{10}O_4$ |
| Capronsäure | $C_{12}H_{12}O_4$ |

| | |
|---|---|
| Oenanthylsäure | $C_{14}H_{14}O_4$ |
| Caprylsäure | $C_{16}H_{16}O_4$ |
| Pelargonsäure | $C_{18}H_{18}O_4$ |
| Caprinsäure | $C_{20}H_{20}O_4$ |
| Laurostearinsäure | $C_{24}H_{24}O_4$ |
| Myristinsäure | $C_{28}H_{28}O_4$ |
| Margarinsäure (Palmitinsäure) | $C_{32}H_{32}O_4$ |
| Stearinsäure | $C_{36}H_{36}O_4$ |
| Arachinsäure (Butinsäure) | $C_{40}H_{40}O_4$ |
| Behensäure | $C_{44}H_{44}O_4$ |
| Cerotinsäure | $C_{54}H_{54}O_4$ |
| Melissinsäure | $C_{60}H_{60}O_4$ |

Wir wollen diese Reihen von Säuren in zwei Abtheilungen bringen, und in die erste alle Säuren von niederem Aequivalent bis zu $C_{20}H_{20}O_4$, in die zweite Abtheilung die Säuren von höherem Aequivalent rechnen.

### Flüssige fette Säuren.

132. Die Säuren sind sämmtlich bei einer Temperatur von 30° flüssig und destilliren beim Erhitzen unzersetzt über; beim Kochen mit Wasser verflüchtigen sie sich mit den Wasserdämpfen; in Wasser sind sie löslich, die Säuren mit dem höchsten Aequivalent aber nur in kleiner Menge in der Wärme. Alle Salze dieser Säuren sind in Wasser löslich, die Baryt- und Silbersalze derselben um so weniger, je höher das Aequivalent der Säure ist. Durch viele Oxydationsprocesse entsteht eine Anzahl derselben gemeinschaftlich; bei Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure entstehen sie sämmtlich. Die Ursache hiervon ist darin zu suchen, dass jede einzelne derselben durch Oxydation unter gewissen Umständen in das vorhergehende Glied verwandelt werden kann, indem 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Die näheren Umstände dieser Umwandlung sollen bei der Valeriansäure (162), bei welcher sie genauer untersucht wurden, ausführlich angegeben werden.

---

### Ameisensäure: $H.C_2HO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

133. Die Ameisensäure (Formylsäure) kommt in der Natur fertig gebildet vor. Man hat sie in den Ameisen, den Brenn-

nesseln und den Fichtennadeln gefunden, aus denen man sie durch Destillation mit Wasser darstellen kann. Sie ist ferner eines der gewöhnlichsten Oxydationsproducte organischer Stoffe, und entsteht daher sehr häufig, wenn man organische Stoffe mit Braunstein und Schwefelsäure oder Chromsäure erhitzt, oder wenn man sie mit Kalihydrat schmilzt. Sie bildet sich auch beim Erhitzen von Oxalsäure (am besten mit Sand oder Bimsstein vermengt) neben Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_4H_2O_8 = C_2H_2O_4 + 2CO_2.$$

Diese Zersetzung findet besonders leicht beim Erhitzen einer Mischung von Oxalsäure mit Glycerin statt, wobei letzteres unverändert bleibt.

Wenn Kohlenoxydgas bei 100° mit Kalihydrat in Berührung ist, so wird es langsam absorbirt und es entsteht ameisensaures Kali:

$$2CO + KO \,.\, HO = \left.\begin{matrix}C_2HO_3\\K\end{matrix}\right\} O_2.$$

Interessant ist auch ihre Entstehung aus Kohlensäure, wenn diese in feuchtem Zustand mit Kalium in Berührung kommt:

$$2CO_2 + 2K + 2HO = C_2HKO_4 + KO \,.\, HO.$$

Zu ihrer Darstellung benutzt man gewöhnlich Zucker, Stärkmehl oder Weinsäure. Man erhitzt z. B. 30 Thle. Zucker mit 10 Thln. zweifach chromsaurem Kali und 16 Thln. Wasser unter allmäligem Zusatze von 3 Thln. Schwefelsäure. Die Ameisensäure destillirt, mit Wasser gemengt, über; sie wird mit überschüssiger Kalkmilch zusammengebracht und durch Eindampfen als ameisensaurer Kalk erhalten. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure erhält man daraus wasserhaltige Ameisensäure.

Zur Darstellung des reinen Ameisensäurehydrats behandelt man trocknes ameisensaures Bleioxyd mit getrocknetem Schwefelwasserstoffgas, wobei Schwefelblei und Ameisensäurehydrat entstehen, welch' letzteres beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt und in einer gut abgekühlten Vorlage verdichtet werden kann.

Das Ameisensäurehydrat ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei $-1^0$ in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 100° kocht. Ihr specif. Gewicht ist 1,235, sie riecht durchdringend sauer, und ein Tropfen derselben bringt auf der Haut eine Blase hervor. Sie verbindet sich mit mehr Wasser zu einem zweiten Hydrat, $C_2H_2O_4 + HO$, welches bei 106° siedet und bei $-15^0$ noch nicht fest wird. Durch concentrirte Schwe-

felsäure wird sie in Wasser und Kohlenoxydgas zersetzt, nach der Gleichung:

$$C_2H_2O_4 = 2HO + 2CO.$$

Die Ameisensäure wird leicht zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, so durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwamm, durch Chlor, Salpetersäure und die Oxyde der edlen Metalle. Erwärmt man Ameisensäure mit Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxydul, so scheidet sich das metallische Quecksilber als ein grauer Niederschlag ab, während Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht:

$$C_2H_2O_4 + 2HgO = 2CO_2 + 2HO + 2Hg.$$

Beim Erhitzen mit Natronkalk verwandelt sie sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Oxalsäure:

$$2(C_2H_2O_4) = C_4H_2O_8 + H_2.$$

Man kennt weder die wasserfreie Ameisensäure noch den Aldehyd der Säure oder andere Verbindungen des Säureradicals.

134. Ameisensaure Salze. Man erhält sie durch Auflösen der Metalloxyde oder kohlensauren Metalloxyde in der wässerigen Säure. Ihre allgemeine Formel ist $MO.C_2HO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$.

Ameisensaures Ammoniak, $NH_4O.C_2HO_3$, krystallisirt in rechtwinkligen Säulen. Beim raschen Erhitzen zerfällt es in Blausäure und Wasser:

$$NH_4O.C_2HO_3 = C_2NH + 4HO.$$

Wie früher erwähnt, zerfällt umgekehrt die Blausäure bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Ameisensäure und Ammoniak.

Ameisensaures Bleioxyd, $PbO.C_2HO_3$, wird durch Auflösen von Bleioxyd in Ameisensäure und Eindampfen dargestellt und krystallisirt in lebhaft glänzenden, farblosen Säulen. Es ist in Wasser schwer löslich und löst sich in Weingeist fast gar nicht auf.

---

## Essigsäure: $HO.C_4H_3O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

135. Die Essigsäure (Acetylsäure), die älteste bekannte Säure, kommt zum Theil in dem Pflanzensaft an Basen gebunden vor, theils auch in thierischen Flüssigkeiten. Sie bildet sich in zahlreichen Fällen aus anderen organischen Stoffen,

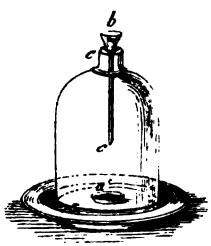
namentlich bei der trocknen Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Körper und bei der unvollkommenen Oxydation oder Fäulniss derselben. Man hat sie auch durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl, $C_2H_3Na$, erhalten. Im Grossen stellt man die Essigsäure auf zwei Wegen, entweder durch trockne Destillation des Holzes, oder durch Verwesung aus alkoholischen Flüssigkeiten dar.

Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, verändert sich für sich an der Luft nicht, bei Gegenwart von Fermenten aber wird er durch Sauerstoff oxydirt. Er verliert hierdurch zuerst 2 Aeq. Wasserstoff, welche Wasser bilden, und verwandelt sich in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, welcher weiter 2 Aeq. Sauerstoff aufnimmt und in Essigsäure übergeht. Folgende Gleichung stellt die Endverwandlung dar:

$$C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO.$$

Diese Oxydation des Alkohols findet statt, wenn derselbe entweder mit Fermenten (das Essigsäureferment, ist eine als *Mycoderma aceti* bezeichnete unentwickelte Pflanze), oder auch mit Platinschwarz und Sauerstoff zusammenkommt. Bringt man z. B. auf einen Teller eine Schale mit Platinschwarz, *a*, Fig. 17, bedeckt diese mit einer Glasglocke, so dass sie auf drei Stückchen Holz steht, um einen langsamen Luftwechsel möglich zu machen, und lässt durch einen in eine feine Spitze *c* ausgezogenen Trichter *b* allmälig Alkohol zutröpfeln, so verwandelt sich derselbe unter schwacher Temperaturerhöhung mit dem Sauerstoff der Luft in Essigsäure. Die Essigsäure verdampft, verdichtet sich auf der kalten Wand der Glocke und rinnt in Tropfen auf den Teller. Gleichzeitig bildet sich stets eine gewisse Menge von Aldehyd, indem ein Theil des Alkohols eine unvollständige Oxydation erleidet.

Fig. 17.




Die Fabrikation des Essigs, welcher verdünnte Essigsäure ist, beruht auf einer ähnlichen Oxydation des in gegohrenen Flüssigkeiten (z. B. Bier, Wein) enthaltenen Alkohols, wobei die Aufnahme des Sauerstoffs durch die Gegenwart eines im Zustande der Verwesung begriffenen Ferments bewirkt wird. Es ist hinreichend, diese Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 20° bis 35° dem Zutritt der Luft auszusetzen.

Zu einer raschen Ueberführung des Alkohols in Essigsäure,

wie dies bei der Schnellessigfabrikation geschieht, muss derselbe verdünnt sein, und der Luft eine grosse Oberfläche darbieten. Im Grossen nimmt man einen mit 8 bis 9 Theilen Wasser verdünnten Alkohol (Branntwein), und lässt ihn tropfenweise auf Fässer fallen, welche mit Hobelspänen gefüllt sind. Diese Fässer *A* (Fig. 18), Essigbildner genannt, enthalten unten eine Anzahl von Löchern *a*, sowie oben eben solche *b*, wodurch ein fortwährender Luftwechsel in dem Fasse bedingt wird. Am oberen Theil des Fasses ist ferner ein siebförmiger Boden *cde* angebracht, durch welchen der Alkohol, in Tropfen zertheilt, auf die Holzspäne fliesst und allmälig bis auf den Boden des Fasses rinnt. Die Holzspäne werden zuerst mit Essig getränkt, wodurch das Ferment in ihnen sich erst entwickelt. Der unten sich ansammelnde Essig fliesst durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäss *B*. Gewöhnlich muss man den Essig noch zweimal durch das Fass laufen lassen, ehe er fertig ist.

Fig. 18.

Ein grosser Theil des in der Industrie verbrauchten Essigs wird durch trockne Destillation des Holzes gewonnen. Bei dem Erhitzen des Holzes bei abgehaltener Luft in eisernen Retorten geht, namentlich anfangs, eine wässerige Flüssigkeit über, welche neben Wasser viel Essigsäure, Holzgeist und brenzliche Oele enthält. Man sättigt dieselbe mit Kalk und zersetzt den gelösten essigsauren Kalk mit schwefelsaurem Natron. Es scheidet sich hierbei schwer löslicher Gyps ab, und aus der Lösung gewinnt man, durch Eindampfen zur Krystallisation, Krystalle von essigsaurem Natron, die man stark erhitzt, so dass die beigemengten Brandöle sich theils verflüchtigen, theils zerstört werden, und destillirt den Rückstand mit Schwefelsäure. Man kann auch unmittelbar den essigsauren Kalk mit Chlorwasserstoffsäure zerlegen und die Essigsäure abdestilliren.

Zur Darstellung des reinen Essigsäurehydrats destillirt man trocknes essigsaures Kali oder Natron mit concentrirter Schwe-

felsäure oder zweifach-schwefelsaurem Kali. Das Essigsäurehydrat (Eisessig) ist eine farblose Flüssigkeit von scharf saurem Geschmack und stechendem Geruch. Bei $0^0$ erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche erst bei $16^0$ schmilzt. Das specif. Gewicht dieser Säure ist 1,063 bei $18^0$, sie siedet bei $119^0$, ihre Dampfdichte beträgt 2,09. Beim Verdünnen mit Wasser nimmt das specif. Gewicht der Essigsäure zu; am schwersten ist die Säure $C_4H_4O_4 + 2HO$, deren specif. Gewicht 1,079 beträgt, beim weiteren Verdünnen mit Wasser vermindert sich ihre Dichtigkeit wieder.

136. Essigsaure Salze. Die Essigsäure bildet mit den Basen in Wasser lösliche, neutrale Salze, von der allgemeinen Formel $MO \cdot C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\M\end{matrix}\right\} O_2$. Mit einigen Basen bildet die Essigsäure auch ausserdem basische Salze, z. B. mit Bleioxyd und Kupferoxyd und mit Kali ein zweifach-saures Salz. Die Alkalisalze lassen sich fast bis zum Glühen ohne Zersetzung erhitzen. In der Glühhitze zerfallen sie aber in kohlensaures Alkali und Aceton (150). Die Salze mit Erden oder schweren Metalloxyden geben beim Erhitzen einen Theil unzersetzte Essigsäure, während ein anderer in Aceton, Kohlensäure und andere Producte zerfällt. Mit Kalihydrat gemengt und erhitzt, zerfallen sie noch vor dem Glühen in Sumpfgas und kohlensaures Kali: $C_4H_4O_4 + 2KO = C_2H_4 + 2(KO \cdot CO_2)$.

Einfach-essigsaures Kali, $KO \cdot C_4H_3O_3$, ist äusserst leicht in Wasser löslich, so dass es schwierig krystallisirt und an der Luft zerfliesst. Aus der alkoholischen Lösung desselben fällt Kohlensäure, die man hindurchleitet, kohlensaures Kali unter Freiwerden von Essigsäure, während umgekehrt wässerige Essigsäure mit Leichtigkeit Kohlensäure aus kohlensaurem Kali austreibt. Diese Zersetzung rührt von der Unlöslichkeit des kohlensauren Kalis in Alkohol her.

Zweifach-essigsaures Kali, $KO \cdot HO \cdot 2C_4H_3O_3$. Versetzt man das einfach-essigsaure Kali mit überschüssiger Essigsäure und dampft ein, so bleibt ein fester Rückstand, welcher aus perlglänzenden biegsamen Nadeln besteht. Er schmilzt bei $148^0$ und entwickelt bei $200^0$ Essigsäurehydrat, unter Hinterlassung von einfach-essigsaurem Kali.

Einfach-essigsaures Natron, $NaO \cdot C_4H_3O_3 + 6HO$, krystallisirt leicht in schief-rhombischen Säulen, welche an der Luft sich nicht verändern. Sie lösen sich in 2,8 Thln. kaltem und in viel weniger kochendem Wasser.

Ein zweifach-essigsaures Natron lässt sich nicht wie das zweifach-essigsaure Kali darstellen.

Essigsaures Eisenoxyd. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure erhält man unter Entwickelung von Wasserstoffgas essigsaures Eisenoxydul, welches aus der Luft schnell Sauerstoff anzieht und in Oxydsalz übergeht. Durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhält man eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, die dunkelrothbraun gefärbt ist und durch Alkohol nicht gefällt wird. Beim Kochen der Lösung scheidet sich sämmtliches Eisenoxydhydrat mit wenig Essigsäure verbunden ab, während Essigsäure frei wird.

Essigsaure Thonerde erhält man durch Vermischen von schwefelsaurer Thonerde mit essigsaurem Bleioxyd. Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung scheidet beim Kochen alle Thonerde als basisches Salz ab.

Einfach-essigsaures Bleioxyd, $PbO.C_4H_3O_3 + 3HO$, im Handel Bleizucker genannt, wird im Grossen durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig dargestellt und krystallisirt in wasserhellen, vierseitigen Prismen von anfangs süssem, später widrig metallischem Geschmack. Es löst sich in $1\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. Alkohol. An der Luft verwittern die Krystalle. Erhitzt man den von Wasser durch Trocknen befreiten Bleizucker, so schmilzt er und verliert $\frac{1}{3}$ seiner Säure in zersetzter Gestalt, worauf er plötzlich zu einer grauweissen Masse von $\frac{2}{3}$ essigsaurem Bleioxyd erstarrt. Löst man den Rückstand in Wasser auf, so kann man durch Eindampfen das Salz in perlglänzenden Blättern krystallisirt erhalten.

Halb-essigsaures Bleioxyd, $2PbO.C_4H_3O_3 + 2HO$. Beim Kochen der wässerigen Lösung von 1 Thl. Bleizucker mit 0,6 Thln. Bleioxyd löst sich viel Bleioxyd auf und durch Zusatz von Alkohol scheidet sich das halb-essigsaure Bleioxyd aus der Lösung ab.

Drittel-essigsaures Bleioxyd, $3PbO.C_4H_3O_3$. Kocht man eine Bleizuckerlösung mit überschüssigem Bleioxyd und vermischt die Flüssigkeit mit Weingeist, so scheiden sich feine, durchsichtige Nadeln aus. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und reagirt stark alkalisch. Die Lösung dieses Salzes, welche man Bleiessig nennt, wird zur Darstellung von kohlensaurem Bleioxyd (Bleiweiss) angewendet.

Sechstel-essigsaures Bleioxyd, $6PbO.C_4H_3O_3 + 3HO$.

Bleizucker giebt, mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, dieses Salz in Form eines weissen Niederschlags. Dasselbe bildet sich auch, wenn man eine Bleizuckerlösung mit überschüssigem Bleioxyd schüttelt.

Einfach-essigsaures Kupferoxyd, $CuO.C_4H_3O_3+HO$. Der sogenannte destillirte Grünspan wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure dargestellt und krystallisirt in dunkelgrünen rhombischen Säulen. Der gewöhnliche Grünspan ist hauptsächlich halb-essigsaures Kupferoxyd, $2CuO.C_4H_3O_3$, gemengt mit mehr oder weniger zweidrittel-saurem Kupferoxyd. Es wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer nimmt hierbei Sauerstoff auf und überzieht sich mit einer dicken Schicht von Grünspan, die man abklopft. Behandelt man den Grünspan mit kaltem Wasser und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so krystallisirt zweidrittel-saures Salz, $3CuO.2C_4H_3O_3 + 6HO$, in bläulichen Schuppen.

Drittel-essigsaures Kupferoxyd: $3CuO . C_4H_3O_3 + \frac{1}{2}HO$. Vermischt man die kochende Auflösung des einfachsauren Salzes mit Ammoniak, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und erhält die Lösung längere Zeit bei $60^0$, so entsteht dieses Salz als ein grüner, krystallinischer Niederschlag.

Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk, $CaO.CuO.2C_4H_3O_3 + 8HO$. Erwärmt man ein Gemenge von 1 Aeq. krystallisirtem Grünspan und 1 Aeq. Kalkhydrat mit Wasser und setzt so viel Essigsäure zu, dass Alles sich löst, so scheidet sich beim Verdunsten das Doppelsalz in blauen, achtseitigen Säulen des quadratischen Systems ab.

Der Grünspan hat eine bedeutende Anwendung zur Darstellung grüner Farben. Eine der wichtigsten ist das Schweinfurtergrün, ein Doppelsalz von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd, $3(CuO . AsO_3) + CuO . C_4H_3O_3$, das man durch Vermischen der kochenden Lösung gleicher Theile arseniger Säure und krystallisirten Grünspans darstellt. Der anfangs missfarbige Niederschlag nimmt beim Stehen in der Flüssigkeit eine schöne grüne Farbe an.

Essigsaures Silberoxyd, $AgO . C_4H_3O_3$. Vermischt man salpetersaures Silberoxyd mit essigsaurem Natron in con-

centrirter wässeriger Lösung, so scheidet sich essigsaures Silberoxyd in weissen, perlglänzenden, weichen Nadeln ab, welche sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen.

Wasserfreie Essigsäure: $C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$.

137. Die wasserfreie Essigsäure (Essigsäure-Anhydrid) erhält man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron:

$$6(NaO \cdot C_4H_3O_3) + PCl_3O_2 = 6(C_4H_3O_3) + 3NaCl + 3NaO \cdot PO_5.$$

Man setzt zu trocknem essigsaurem Natron tropfenweise Phosphoroxychlorid, wobei sich die Masse erwärmt und die wasserfreie Essigsäure überdestillirt; durch abermalige Rectification über essigsaures Natron entfernt man das anfangs beigemengte Chloracetyl. Statt des Phosphoroxychlorids kann man auch Benzoylchlorid anwenden, indem bei überschüssigem essigsaurem Natron dabei nur wasserfreie Essigsäure frei wird.

Das Essigsäure-Anhydrid ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,073 specif. Gewicht bei $20^0$. Sie siedet bei $137{,}5^0$, riecht der Essigsäure ähnlich, aber viel stärker. Ihre Dampfdichte beträgt 3,47, wonach die Formel $C_4H_3O_3$ 2 Vol. Dampf bildet.

In Wasser sinkt sie unter, ohne sich anfangs damit zu vermengen; nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen als in der Kälte, hat sie sich in Essigsäurehydrat verwandelt. Die wasserfreie Essigsäure vereinigt sich mit essigsaurem Kali zu einer eigenthümlichen Verbindung: $2(KO \cdot C_4H_3O_3) + 2C_4H_3O_3$.

Thiacetsäure: $HS \cdot C_4H_3O_2S$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2$.

138. Die Säure bildet sich bei der Behandlung von Essigsäure mit Fünffach-Schwefelphosphor; man erhält sie auch durch Behandlung von Schwefelkalium mit Acetylchlorid. Sie ist eine farblose, bei $93^0$ siedende Flüssigkeit, von 1,074 specif. Gewicht. Sie löst sich in Wasser, besonders in der Wärme, und besitzt einen stechenden, an Essigsäure und Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch. Mit den Metallen bildet sie lösliche, meist krystallisirbare Salze.

## Chlor-, brom- und jodhaltige Substitutionsproducte der Essigsäure.

139. Durch Einwirkung des trocknen Chlorgases werden in der Essigsäure 1 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten, durch Brom lassen sich 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff ersetzen.

Chloracetylsäure: $HO.C_4H_2ClO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Monochloressigsäure).

140. Leitet man durch zum Kochen erhitztes Essigsäurehydrat in zerstreutem Lichte oder im Sonnenlichte einen Strom von Chlorgas, und treibt zuletzt das überschüssige Chlor durch einen Strom von Kohlensäure aus, so erhält man die Chloracetylsäure. Die Monochloressigsäure krystallisirt beim Erkalten auf 62°; sie siedet bei 186°. Mit den Metallen bildet sie lösliche krystallisirbare Salze, die zum Theil leicht veränderlich sind.

Das Silbersalz, $AgO.C_4H_2ClO_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2$, wird durch Fällen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in weissen Schuppen erhalten. Es löst sich in warmem Wasser reichlich, wenig in kaltem. Bei 120° zersetzt es sich unter Verpuffung.

Die Monochloressigsäure geht beim Erwärmen mit überschüssigen Alkalien in glycolsaure Salze über, während das Chlor als Chlormetall austritt:

$$C_4H_3ClO_4 + 2KO = C_4H_3KO_6 + KCl.$$

Mit Ammoniak giebt sie Glycocoll und Salmiak:

$$C_4H_3ClO_4 + 2NH_3 = C_4H_5NO_4 + NH_3 . HCl.$$

Trichloracetylsäure: $HO . C_4Cl_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Trichloressigsäure).

141. Diese früher Chloressigsäure genannte Säure entsteht aus Essigsäurehydrat durch längere Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlicht, sowie auch durch Oxydation des Chlorals und anderer Verbindungen. Die Säure krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, welche bei 40° schmelzen und bei 195° ohne Zersetzung sieden. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und rö-

thet stark Lackmus. Mit den Basen bildet sie neutrale, in Wasser lösliche Salze.

Man kann der Trichloracetylsäure wieder das Chlor entziehen und sie in Essigsäure zurückverwandeln. Bringt man nämlich die Trichloracetylsäure, in Wasser gelöst, mit Kaliumamalgam zusammen, welches auf 1 Thl. Kalium 150 Thle. Quecksilber enthält, so bildet sich essigsaures Kali, Chlorkalium und Kali nach der Gleichung:

$$C_4Cl_3HO_4 + 2HO + 6K = KO.C_4H_3O_3 + 3KCl + 2KO.$$

Dieselbe Rückverwandlung in Essigsäure findet auch im Kreise des galvanischen Stroms durch den am negativen Pol sich abscheidenden Wasserstoff statt, wenn man einen schwachen galvanischen Strom durch zwei amalgamirte Zinkplatten in eine Auflösung von trichloracetylsaurem Kali eintreten lässt.

Mono- und Dibromessigsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2BrO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_4HBr_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

142. Beim Erhitzen eines Gemenges von Eisessig und Brom in verschlossenen Gefässen auf 120° — 130° entfärbt es sich unter Bildung von Monobromessigsäure und Bromwasserstoffsäure. Die Säure krystallisirt beim Erkalten in Rhomboëdern, schmilzt beim Erwärmen und siedet bei 208°. Sie ist zerfliesslich und wird durch überschüssige Alkalien wie die Monochloressigsäure zerlegt.

Lässt man Bromdämpfe auf siedende Monobromessigsäure in directem Sonnenlicht einwirken, so bildet sich Dibromessigsäure, $HO.C_4HBr_2O_3$; sie ist eine farblose, bei 230° siedende Flüssigkeit von 2,25 specif. Gewicht, die mit den Basen lösliche Salze bildet.

Die Dibromessigsäure liefert bei dem Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser zunächst Bromglycolsäure: $C_4H_3BrO_6$,

$$C_4H_2Br_2O_4 + AgO + HO = C_4H_3BrO_6 + AgBr.$$

Mit weiterem Silberoxyd behandelt entsteht aber Glyoxylsäure, $C_4H_4O_8$:

$$C_4H_2Br_2O_4 + 2AgO + 2HO = C_4H_4O_8 + 2AgBr.$$

Mono- und Dijodessigsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2JO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_4HJ_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

143. Das Jod wirkt für sich nicht auf Essigsäure ein;

erwärmt man aber Monobromessigäther oder Dibromessigäther mit Jodkalium, so wird darin Brom gegen Jod ausgetauscht und man erhält die Aether der jodirten Säuren; z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4HBr_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Dibromessigäther}} + 2KJ = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4HJ_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Dijodessigäther}} + 2KBr$$

Aus diesen Aetherarten lassen sich durch Zersetzung mit Kalkmilch zunächst Kalksalze darstellen, welche, mit Schwefelsäure zerlegt, die freien Säuren liefern.

Die Monojodessigsäure ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 82° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die Dijodessigsäure ist gleichfalls krystallinisch, in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol oder Aether.

---

Aldehyd: $HO.C_4H_3O$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$

144. Der Aldehyd bildet sich häufig bei der Oxydation organischer Stoffe. Bei der Behandlung von Alkohol mit Oxydationsmitteln wird demselben Wasserstoff entzogen, wodurch er in Aldehyd übergeht (daher der Namen: *Alkohol dehydrogenatum*, zusammengezogen Aldehyd): $C_4H_6O_2 + 2O = C_4H_4O_2 + 2HO$. Auch Zucker, Milchsäure und die eiweissartigen Stoffe geben bei der Oxydation, neben anderen Producten, Aldehyd. Der Aldehyd entsteht ferner bei der Einwirkung der Wärme aus vielen Körpern: Alkohol und Aether in Dampfform durch glühende Röhren geleitet, bilden Aldehyd; Milchsäure und milchsaure Salze liefern beim Erhitzen viel Aldehyd.

Auch durch Destillation einer Mischung von essigsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhält man eine reichliche Menge von Aldehyd, während im Rückstande kohlensaurer Kalk bleibt:

$$CaO.C_4H_3O_3 + CaO.C_2HO_3 = 2(CaO.CO_2) + C_4H_4O_2.$$

Zu seiner Darstellung erhitzt man 2 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser in einer Retorte. Das in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage gesammelte Destillat wird mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt und im Wasserbad abdestillirt. Der Aldehyd geht

hierbei über, ist aber noch mit verschiedenen gleichzeitig gebildeten Stoffen vermengt; er wird daher mit Aether vermischt und trocknes Ammoniakgas eingeleitet, womit er eine in Aether unlösliche Verbindung: Aldehyd-Ammoniak, $NH_3 . C_4H_4O_2$, bildet, welche sich in rhomboëdrischen Krystallen abscheidet. Beim Zersetzen von Aldehyd-Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure destillirt der Aldehyd als dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem Geruch über. Das specifische Gewicht des Aldehyds ist 0,801, er siedet bei 21°, mischt sich in jedem Verhältnisse mit Wasser, Alkohol und Aether. Er zieht aus der Luft leicht Sauerstoff an und verwandelt sich in Essigsäure, $C_4H_4O_2 + O_2 = C_4H_4O_4$. Erwärmt man die wässerige Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel. Der Aldehyd entzieht nämlich dem Silberoxyd den Sauerstoff und scheidet hierdurch das Silber metallisch ab.

Der Aldehyd verwandelt sich, in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, in Alkohol: $C_4H_4O_2 + H_2 = C_4H_6O_2$.

Bei der Behandlung mit Chlorgas geht der Aldehyd in Acetylchlorid, $C_4H_3O_2Cl$, über. Durch Phosphorchlorid wird er in eine dem Aethylenchlorid isomere Flüssigkeit (Aldehydenchlorid) von der Zusammensetzung $C_4H_4Cl_2$ verwandelt. Sie siedet bei 60°.

Durch Chlorkohlenoxyd erhält man daraus Chloraceten, $C_4H_3Cl$, welches unter 0° erstarrt und bei 45° siedet:

$$C_4H_4O_2 + C_2O_2Cl_2 = C_4H_3Cl + 2CO_2 + HCl.$$

Das Chloraceten wird durch Wasser in Aldehyd und Salzsäure verwandelt.

Leitet man Salzsäuregas in wasserfreien Aldehyd, so erhält man über wässeriger Salzsäure schwimmend eine ätherartige Schicht, die für sich bei 116° siedet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_8Cl_2O_2$, wonach ihre Entstehung sich durch die Gleichung: $2(C_4H_4O_2) + 2HCl = C_8H_8Cl_2O_2 + 2HO$, erklärt.

Durch Erwärmen mit Kalihydrat wird der Aldehyd unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs zerstört, indem sich ein brauner harzartiger Körper abscheidet. Auch durch concentrirte Schwefelsäure wird der Aldehyd unter Schwärzung zersetzt. Durch Schwefelwasserstoff wird der Aldehyd in Sulfaldehyd oder Acetylmercaptan, $C_4H_4S_2$, verwandelt, welches in farblosen Nadeln krystallisirt und unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs sich leicht verflüchtigt.

Der Aldehyd verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Verbindungen. Leitet man in eine alkoholische Lösung von Aldehyd-Ammoniak schweflige Säure, so erhält man farblose Krystalle von schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak, $C_4H_4O_2 . NH_3 . 2SO_2$. Durch Säuren wird daraus schweflige Säure leicht abgeschieden. Dieser Stoff ist mit Taurin isomer.

Der Aldehyd vereinigt sich bei längerem Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid auf 180° zu einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, die bei 169° siedet. Ihre Formel ist $C_{12}H_{10}O_8 = C_4H_4O_2 + C_8H_6O_6$.

Auch mit Acetylchlorid vereinigt er sich beim Erwärmen zu einer ölartigen Flüssigkeit, von der Formel $C_8H_7ClO_4 = C_4H_4O_2 + C_4H_3ClO_2$, die bei 122° siedet.

Der Aldehyd verwandelt sich leicht in isomere Verbindungen, von welchen man drei genauer kennt. Lässt man wasserhaltigen Aldehyd, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, stehen, so verwandelt er sich in 24 Stunden in eine Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, welche sich mit Wasser nicht mehr mischt, sondern wie Oel auf demselben schwimmt. Diese tropfbare Modification des Aldehyds (Paraldehyd) siedet erst bei 125°, erstarrt bei + 12° und nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf. Durch Destillation mit stärkerer Schwefelsäure verwandelt sie sich wieder in gewöhnlichen Aldehyd.

Aldehyd verwandelt sich noch unter vielen anderen Umständen in Paraldehyd, z. B. beim Sättigen mit schwefliger Säure, durch längeres Erhitzen mit Aethyljodür. Seine Dampfdichte (4,58) ist dreimal so gross als die des Aldehyds (1,52), weshalb man ihm die Formel $C_{12}H_{12}O_6$ giebt.

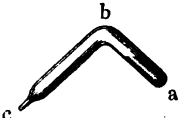
Eine andere Modification des Aldehyds, welche Acraldehyd genannt wird, bildet sich beim Erhitzen von Aldehyd mit Chlorzink, sowie bei der Zersetzung des Aethylenalkohols mit Chlorzink (neben gewöhnlichem Aldehyd). Es ist eine bei 110° siedende, stechend riechende Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Die Dampfdichte desselben (2,88) führt zur Formel $C_8H_8O_4$.

Wird Aldehyd in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt, so verwandelt er sich zuweilen, unter nicht bekannten Umständen, in Krystalle, welche vierseitige Säulen bilden, bei 100° noch nicht schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Man hat diese Modification Metaldehyd genannt.

Chloral: $HO.C_4Cl_3O$ oder $C_4Cl_3O_2\}H$

145. Das Chloral steht zu dem Aldehyd in derselben Beziehung, wie die Trichloressigsäure zur Essigsäure; es ist nämlich dreifach-gechlorter Aldehyd. Es bildet sich bei der Einwirkung des Chlors auf Alkohol, Stärkmehl oder Zucker. Um es darzustellen, leitet man durch wasserfreien Alkohol so lange Chlorgas, bis sich keine Salzsäure mehr bildet, schüttelt die Flüssigkeit hierauf mit concentrirter Schwefelsäure und destillirt sie über. Das Chloral ist ein farbloses dünnes Oel von 1,502 specif. Gewicht, welches bei 94° siedet. Es riecht durchdringend und greift die Schleimhäute an. Beim Schütteln mit wenig Wasser verbindet es sich hiermit zu einem Hydrat, $C_4Cl_3HO_2 + 2HO$, welches in sternförmigen Krystallen erstarrt. In mehr Wasser löst es sich leicht und bildet eine neutral reagirende Flüssigkeit, welche die Silberlösung nicht fällt. Beim Aufbewahren verwandelt sich das Chloral, auch in verschlossenen Gefässen, in eine weisse, porzellanartige Masse, die in Wasser unlöslich ist, aber durch Erhitzen auf 180° wieder in lösliches Chloral übergeht. Bringt man Chloral in eine gebogene Röhre *abc* (Fig. 19) und schmilzt diese bei *c* zu, so erstarrt bald das Chloral, verflüchtigt sich aber beim Erhitzen von *a* und sammelt sich in dem andern Schenkel wieder als flüssiges Chloral an, welches nach einiger Zeit sich wieder in unlösliches Chloral verwandelt; man kann in derselben Weise den Versuch beliebig oft wiederholen. Beim Kochen mit Salpetersäure wird das Chloral in Trichloressigsäure verwandelt.

Fig. 19.




Durch wässeriges Kali wird es in ameisensaures Kali und Chloroform, $C_2HCl_3$, zersetzt:

$$C_4Cl_3HO_2 + HO.KO = KO.C_2HO_3 + C_2HCl_3.$$

Die Entstehung des Chlorals aus Alkohol erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + 8Cl = C_4Cl_3HO_2 + 5HCl.$$

Das Brom wirkt in ähnlicher Weise auf Alkohol und verwandelt ihn in Bromal, $C_4Br_3HO_2$.

Acetylhyperoxyd: $C_4H_3O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$.

146. Diese in ihrer Zusammensetung den Hyperoxyden der

Metalle entsprechende Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Bariumhyperoxyd, welches mit wasserfreiem Aether vermengt ist, um die Wärmeentwickelung zu mässigen. Die ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand mit Wasser gewaschen.

Das Acetylhyperoxyd wird hierdurch als zähe Flüssigkeit erhalten, von stechendem Geschmack, die beim Erhitzen unter Zertrümmerung der Gefässe explodirt. Sie wirkt heftig oxydirend; Indiglösung wird sogleich entfärbt. Mit Barytwasser bildet sie Bariumhyperoxyd und essigsauren Baryt.

Acetylchlorid (Chloracetyl): $C_4H_3O_2Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$

147. Diese Benennung kommt der Verbindung nur nach der Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale zu, während sie nach der anderen Theorie Acetyloxychlorid, $(C_4H_3)O_2Cl$, genannt werden müsste.

Es entsteht bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Essigsäurehydrat neben Phosphoroxychlorid, nach der Gleichung:

$$C_4H_4O_4 + PCl_5 = C_4H_3O_2Cl + PCl_3O_2 + HCl.$$

Da es aber schwierig von dem Phosphoroxychlorid zu trennen ist, so stellt man es besser durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron dar:

$$3(NaO.C_4H_3O_3) + PCl_3O_2 = 3C_4H_3O_2Cl + 3NaO.PO_5.$$

Zu wasserfreiem essigsaurem Natron setzt man tropfenweise Phosphoroxychlorid, wobei eine lebhafte Einwirkung stattfindet, so dass das Chloracetyl sogleich sich verflüchtigt und durch Abkühlen als Flüssigkeit erhalten wird. Man reinigt es durch abermalige Destillation über wenig essigsaures Natron.

Es bildet sich auch bei der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd: $C_4H_4O_2 + 2Cl = C_4H_3ClO_2 + HCl$.

Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,125 specif. Gewicht, die bei 55° siedet. Sie raucht schwach an der Luft, greift aber die Schleimhäute heftig an. In Wasser sinkt sie erst unter, mischt sich aber bald damit unter Wärmeentwickelung, indem Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure entstehen:

$$C_4H_3O_2Cl + 2HO = C_4H_4O_4 + HCl.$$

Mit essigsaurem Natron zusammengebracht, liefert sie Essigsäure-Anhydrid:

$$C_4H_3O_2Cl + C_4H_3NaO_4 = C_8H_6O_6 + NaCl.$$

Monochloracetylchlorid: $\left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$

148. Es entsteht bei der Behandlung von Monochloressigsäure mit Phosphorchlorid neben Phosphoroxychlorid, von dem es schwierig zu trennen ist. Leichter erhält man es durch Einwirkung von Chlorgas auf Acetylchlorid im Sonnenlicht. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angreifendem Geruch, einem specif. Gewicht von 1,495 bei 0° und einem Siedepunkt von etwa 105°.

Trichloracetylchlorid: $C_4Cl_4O_2 = \left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$

149. Diese Verbindung steht zu dem Acetylchlorid in demselben Verhältniss, wie die Trichloressigsäure zu der Essigsäure und das Chloral zu dem Aldehyd. Sie kann nämlich als das Chlorid des secundären Radicals $C_4Cl_3O_2$ betrachtet werden (oder als das Oxychlorid des Radicals $C_4Cl_3$). Man hat sie früher auch Chloraldehyd genannt. Sie entsteht bei der Einwirkung der Wärme auf gechlorte Aetherarten. Der Perchloressigäther, $C_8Cl_8O_4$, zerfällt, wenn man ihn in Dampfform durch ein schwach glühendes Rohr leitet, in 2 Moleküle Trichloracetylchlorid. Auch der sogenannte Perchloräther, $C_8Cl_{10}O_2$, zerfällt leicht beim Erhitzen in Trichloracetylchlorid und Chlorkohlenstoff, nach der Gleichung:

$$C_8Cl_{10}O_2 = C_4Cl_4O_2 + C_4Cl_6.$$

Das Trichloracetylchlorid ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,608 specif. Gewicht, die bei 118° siedet. In Wasser sinkt es unter, zersetzt sich aber bald damit in Trichloressigsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4Cl_4O_2 + 2HO = C_4Cl_3HO_4 + HCl.$$

Aceton: $C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$.

150. Es entsteht bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze (besonders des Kalk-, Baryt-, Magnesia- oder Bleisalzes), sowie überhaupt, wenn Essigsäure der Glühhitze ausgesetzt wird:

$$2(CaO . C_4H_3O_3) = C_6H_6O_2 + 2(CaO . CO_2).$$

Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation von

Zucker, Weinsäure, Citronsäure und anderer Körper; es bildet einen Bestandtheil des rohen Holzgeistes.

Das bei der trocknen Destillation von essigsaurem Kalk erhaltene Destillat wird mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei man den bei 56° übergehenden Theil für sich sammelt.

Das Aceton ist eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht bei 0°, die bei 56° siedet. Es lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen mischen.

In Berührung mit Alkalihydraten und Sauerstoff wird es gebräunt und verharzt. Leitet man die Dämpfe desselben über erhitztes Kalihydrat, so erhält man unter Entwickelung von Wasserstoff essigsaures und ameisensaures Kali:

$$C_6H_6O_2 + 2(KO.HO) + 2HO = KO.C_4H_3O_3 + KO.C_2HO_3 + 6H.$$

Das Aceton löst, ähnlich wie der Weingeist, viele in Wasser unlösliche Stoffe auf (Harze, Farbstoffe).

Das Aceton nähert sich in vielen Beziehungen den Aldehyden; man kann annehmen, dass es von dem Aldehyd nur durch Vertretung eines Aequivalents Wasserstoff durch Methyl, $C_2H_3$, verschieden ist:

$$\text{Aldehyd } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\} \text{ oder } C_4H_3O + HO$$

$$\text{Aceton } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} \text{ oder } C_4H_3O + C_2H_3O.$$

Es leitet sich daher wie der Aldehyd von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ab.

Wie der Aldehyd vereinigt sich auch das Aceton mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen; z. B. $C_6H_6O_2 + HONaO.2SO_2$ und $C_6H_6O_2 + HO.KO.2SO_2$.

Bei der Behandlung von wasserfreiem Aceton mit Natrium wird ihm Sauerstoff entzogen und man erhält das in Wasser lösliche krystallisirbare Pinakon. Das aus Wasser umkrystallisirte Pinakon hat die Formel: $C_{12}H_{12}O_2 + 14HO$. Es ist auch in Weingeist, sowie in Aether löslich; beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt Wasserdämpfe und destillirt hierauf unverändert über. Die Krystalle von Pinakon verlieren in trockner Luft einen Theil ihres Wassers; der trockne Rückstand entspricht der Formel: $C_{12}H_{12}O_2 + 2HO$.

Durch Einwirkung von Chlor wird in dem Aceton 1 Aeq.

Wasserstoff nach dem andern durch Chlor ersetzt. Als Hauptproduct entsteht hierbei Dichloraceton, und es gelingt nur schwierig, chlorreichere Körper in reinem Zustande zu gewinnen.

Das Dichloraceton ist eine farblose, äusserst ätzende Flüssigkeit von 1,236 specif. Gewicht, die bei 121° siedet, von der Formel $C_6H_4Cl_2O_2$. In Wasser ist es unlöslich, und vereinigt sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen.

Chlorreichere Acetone werden aus Chinasäure, Citronsäure, Gallussäure, Catechusäure, Salicylsäure, Eiweiss u. a. durch Behandlung mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten. Das fünffach gechlorte Aceton, $C_6HCl_5O_2$, das man am reinsten aus Chinasäure erhält, ist eine dem Chloral ähnlich riechende ölartige Flüssigkeit von 1,7 specif. Gewicht, die bei etwa 190° siedet. In Wasser ist es nur wenig löslich, doch vereinigt es sich damit zu einer krystallinischen Verbindung. Behandelt man Citronsäure mit Chlorgas im Sonnenlicht, so erhält man Perchloraceton, $C_6Cl_6O_2$, als eine ölartige, bei 200° siedende Flüssigkeit von 1,75 specif. Gewicht, die mit 2 Aeq. Wasser ein leicht schmelzbares, krystallinisches Hydrat liefert.

151. Wird das Aceton mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so vereinigt es sich damit zu einer unbeständigen, gepaarten Säure. Einem anderen Theil Aceton wird hierbei Wasser entzogen, wodurch es in das sogenannte Mesityloxyd, $C_{12}H_{10}O_2$, übergeht, welches durch Zusatz von Wasser abgeschieden und durch Destillation rein erhalten werden kann. Dasselbe entsteht auch bei längerer Berührung von Aceton mit Aetzkalk. Es ist ein farbloses Oel von pfeffermünzartigem Geruch, 0,848 specif. Gewicht, das bei 131° siedet. Die Dampfdichte desselben beträgt 3,39. Erhitzt man dagegen Aceton mit concentrirter Schwefelsäure, so wird ihm sämmtlicher Sauerstoff in Verbindung mit Wasserstoff entzogen und es destillirt ein gelbliches Oel über, Mesitylol genannt, das man durch wiederholte Rectification rein erhält.

Das Mesitylol, $C_{18}H_{12}$, ist eine farblose, leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 102° siedet. Es entsteht aus dem Aceton nach folgender Gleichung:

$$3(C_6H_6O_2) = C_{18}H_{12} + 6HO.$$

Durch Behandlung mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert das Mesitylol eine Reihe von Substitutionsproducten,

indem ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod oder Untersalpetersäure vertreten werden. Bei der Behandlung mit mässig concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Mesitylol in einen krystallinischen Stoff, das Binitromesitylol, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{10}\\X_2\end{matrix}\right\}$; durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es dagegen in Trinitromesitylol, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_9\\X_3\end{matrix}\right\}$, übergeführt, welches in silberglänzenden Nadeln krystallisirt.

---

Propionsäure: $HO . C_6H_5O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

152. Die Propionsäure, auch Metacetonsäure genannt, entsteht, wie alle Säuren dieser Reihe, bei der Oxydation der Fette und Albuminkörper, sowie bei der Gährung des Glycerins und des Zuckers unter gewissen Umständen. Eigenthümlich ist ihr aber die Bildung aus Cyanäthyl durch Behandlung mit Kali, sowie durch Oxydation des sogenannten Metaceton, $C_{12}H_{10}O_2$, welches durch Destillation von Zucker oder Gummi mit überschüssigem Kalk erhalten wird. Sie wurde auch durch Behandlung von Kaliumäthyl mit Kohlensäure erhalten. Aus der Milchsäure, $C_6H_6O_6$, welche 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält als die Propionsäure, lässt sich diese auf mehrfache Weise erhalten, z. B. durch Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, wobei Jod abgeschieden wird:

$$C_6H_6O_6 + 2HJ = C_6H_6O_4 + 2HO + 2J.$$

Am einfachsten ist die Darstellung der Säure aus Cyanäthyl. Man erhitzt starke Kalilauge in einer Retorte, lässt durch den Tubulus derselben tropfenweise Cyanäthyl zufliessen, und zersetzt das zuletzt zurückbleibende propionsaure Kali mit Schwefelsäure, wobei die Propionsäure überdestillirt. Das Cyanäthyl zerfällt hierbei unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Propionsäure und Ammoniak:

$$C_6H_5N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3.$$

Aus Metaceton stellt man die Propionsäure dar, indem man es mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali destillirt, wobei ein Gemenge von Propion-

säure, Essigsäure und Kohlensäure übergeht, das mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft wird. Hierbei scheidet sich das essigsaure Natron in Krystallen aus, während das propionsaure Natron in der Mutterlauge zurückbleibt und durch Destillation mit Schwefelsäure Propionsäure liefert. Die Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{10}O_2 + 10\,O = C_6H_6O_4 + C_4H_4O_4 + 2\,CO_2.$$

Die Propionsäure krystallisirt in niederer Temperatur in Blättern und ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, die bei 138° bis 140° kocht. Ihr specif. Gewicht ist 0,991 bei 25°. Sie lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen, wird aber durch Phosphorsäure oder Salze abgeschieden und schwimmt als eine ölartige Schicht über der Flüssigkeit. Die Säure verdankt den Namen Propionsäure dieser letzteren Eigenschaft, indem sie in der Reihe der fetten Säuren die erste ist, welche sich in Form einer Oelschicht über wässerige Flüssigkeiten erhebt.

Die propionsauren Salze sind in Wasser sämmtlich löslich, die Alkalisalze fühlen sich fettig an. Der propionsaure Baryt, $BaO \cdot C_6H_5O_3 + HO$, krystallisirt in rhombischen Säulen; auf Wasser geworfen, schwimmen kleine Stückchen auf der Oberfläche unter drehender Bewegung, bis sie gelöst sind. Das einfach-propionsaure Bleioxyd, $PbO \cdot C_6H_5O_3$, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer gummiartigen Masse ein; dagegen krystallisirt basisch-propionsaures Bleioxyd. Das propionsaure Silberoxyd, $AgO \cdot C_6H_5O_3$, krystallisirt aus der Lösung in kochendem Wasser in feinen glänzenden Büscheln. Bei 100° schwärzt es sich unter theilweiser Zersetzung.

153. Man kennt auch die übrigen Verbindungen des Radicals der Propionsäure; sie gleichen den entsprechenden Acetylverbindungen sehr, sind aber noch weniger untersucht. Es zählt hierher:

| | |
|---|---|
| Wasserfreie Propionsäure . | $2\,(C_6H_5O_3)$ |
| Propionsäure-Aldehyd . . | $C_6H_6O_2$ |
| Propionylchlorid . . . . . | $C_6H_5O_2Cl$. |

Das Keton der Propionsäure, $C_{10}H_{10}O_2$, Propionon genannt, wird beim Erhitzen von propionsaurem Baryt als eine leichte, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit erhalten, die bei 100° siedet. Durch Salpe-

tersäure oxydirt, liefert es neben anderen Producten Propionsäure.

---

**Buttersäure:** $HO.C_8H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

154. Die Buttersäure findet sich neben mehreren anderen fetten Säuren, mit Glycerin verbunden, in der Butter; ferner im freien Zustande im Johannisbrot. Sie entsteht bei verschiedenen Gährungsprocessen aus Zucker, milchsauren Salzen, und findet sich daher im Sauerkraut, sauren Gurken u. s. w.; sie bildet sich ferner bei dem Faulen der eiweissartigen Stoffe und des Leims, sowie bei der Oxydation derselben Stoffe.

Man stellt die Buttersäure am besten aus Zucker dar, indem man denselben mit fein zertheiltem kohlensaurem Kalk (Kreide), faulendem Käse und Wasser, bei einer Temperatur von 30 bis 35°, einige Wochen lang stehen lässt. Die Masse gesteht anfangs zu milchsaurem Kalk, wird aber bald flüssig und geht hierbei unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlensäure in buttersauren Kalk über. Der buttersaure Kalk wird durch Zersetzen mit kohlensaurem Natron in buttersaures Natron verwandelt, dieses stark eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Buttersäure scheidet sich hierbei als ölige Schicht über der wässerigen Flüssigkeit ab; man nimmt diese ab und reinigt sie durch Destillation. Die Entstehung der Buttersäure aus der Milchsäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_6O_6 = C_8H_8O_4 + 4\,CO_2 + 4\,H.$$

Die Buttersäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit von durchdringendem, der Essigsäure ähnlichem Geruch; bei Gegenwart von Ammoniak wird der Geruch widrig, schweissartig. Ihr specif. Gewicht ist 0,974 bei 15°; sie siedet bei 157°. Sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wird aber aus der Lösung durch Schwefelsäure oder Alkalisalze als ölige Schicht abgeschieden.

Die Buttersäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung auf, und geht bei der Destillation damit grösstentheils unverändert über. Die Buttersäure geht bei der Behandlung mit Brom bei 100° zunächst in **Monobrombuttersäure**, $C_8H_7BrO_4$, diese dann weiter in **Dibrombuttersäure**,

$C_8H_6Br_2O_4$ über. Beide verhalten sich gegen Silberoxyd und Wasser wie die homologen Bromessigsäuren (142).

Bei anhaltender Behandlung mit Chlorgas im Sonnenlicht liefert die Buttersäure zuletzt Chlorkohlenstoff, $C_4Cl_6$.

155. Die buttersauren Salze sind alle krystallisirbar, in trocknem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Alkalisalze und Erdalkalisalze verwandeln sich bei schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron, $2(CaO . C_8H_7O_3) = 2(CaO . CO_2) + C_{14}H_{14}O_2$.

Buttersaurer Baryt, $BaO . C_8H_7O_3$, krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Auf Wasser geworfen, schwimmen die Krystalle auf der Oberfläche und rotiren, bis sie gelöst sind.

Buttersaures Silberoxyd, $AgO . C_8H_7O_3$, fällt beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und buttersauren Salzen in weissen, glänzenden Schuppen nieder, die in kaltem Wasser sich schwierig lösen.

Buttersaure Salze und essigsaure Salze krystallisiren unter Umständen zu gleichen Aequivalenten vereinigt; in diesen Salzen hat man eine eigenthümliche Säure, Butteressigsäure, $C_6H_6O_4$, angenommen, welche jedoch schon durch Destillation in Essigsäure und Buttersäure zerlegt wird:

$$2(C_6H_6O_4) = C_4H_4O_4 + C_8H_8O_4.$$

Die butteressigsauren Salze, welche den propionsauren Salzen isomer sind, müssen daher wohl als Doppelsalze von zwei Säuren betrachtet werden.

156. Die wasserf. Buttersäure, $C_8H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$, wird leicht durch Einwirkung von Butyrylchlorid, $C_8H_7O_2Cl$, auf trocknes buttersaures Kali als farblose Flüssigkeit von 0,978 specif. Gewicht erhalten. Sie siedet bei 190° und riecht nicht wie Buttersäurehydrat, sondern mehr ätherartig. Sie schwimmt anfangs auf Wasser, löst sich aber allmälig auf.

Butyral: $HO . C_8H_7O$, oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}$

157. Das Butyral, oder der Aldehyd der Buttersäure, wird bei der Oxydation der Albuminkörper mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure als ein wasserhelles Oel erhalten, welches bei 70° siedet, stechend riecht und mit wässerigem Ammoniak eine weisse Krystallmasse von Butyralammoniak, $C_8H_8O_2 + NH_3 + 10HO$, bildet. Mit salpetersaurem Silber-

oxyd und wenig Ammoniak versetzt, scheidet es beim gelinden Erwärmen metallisches Silber aus, welches die Wände des Gefässes spiegelnd überzieht.

Eine andere Modification des Butyrals entsteht neben Butyron bei der trocknen Destillation des buttersauren Baryts und wird durch Rectification als eine bei 95° siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit erhalten. Sie vereinigt sich nicht mit Ammoniak, giebt aber mit Silbersalzen und Ammoniak versetzt einen Silberspiegel.

Butyrylchlorid: $C_8H_7O_2Cl$.

158. Man erhält diese Verbindung in entsprechender Weise wie das Acetylchlorid durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf trocknes buttersaures Natron als farblose, schwere, bei 95° siedende Flüssigkeit. Sie raucht schwach an der Luft und zerfällt mit Wasser langsam in Buttersäure und Chlorwasserstoffsäure.

Butyron: $C_{14}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\}$

159. Bei der trocknen Destillation des buttersauren Kalks tritt als Hauptproduct das Butyron auf, begleitet von einigen anderen Flüssigkeiten, die man durch fractionirte Destillation trennt. Das Butyron ist ein wasserhelles Oel von 0,83 specif. Gewicht, welches in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure in farblosen Blättern erstarrt und bei 144° siedet. Es löst sich nur wenig in Wasser auf, vereinigt sich aber mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen.

Die neben dem Butyron auftretenden Verbindungen sind Butyral, $C_8H_8O_2$, sowie andere ölartige Flüssigkeiten, deren Constitution man nicht genauer kennt, von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}O_2$; $C_{12}H_{12}O_2$; $C_{16}H_{16}O_2$; $C_{22}H_{22}O_2$.

---

Valeriansäure: $HO \cdot C_{10}H_9O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

160. Die Valeriansäure, auch Baldriansäure genannt, kommt in der Baldrianwurzel sowie in mehreren anderen Pflanzen, im Oel des *Delphinus globiceps* vor, und entsteht ferner durch

Oxydation des Fuselöls, der Albuminstoffe, sowie bei der Fäulniss fast aller Thierstoffe. Man findet sie daher (neben Buttersäure) in ansehnlicher Menge im faulen Käse. Ihre Entstehung aus dem Fuselöl wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{10}H_{12}O_2 + 4\,O = C_{10}H_{10}O_4 + 2\,HO.$$

Aus den Baldrianwurzeln gewinnt man sie am besten, in dem man diese zuerst mit kohlensaurem Natron auskocht und das gebildete Natronsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. In reichlicher Menge kann man die Baldriansäure durch Behandeln von Fuselöl mit einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure mittelst Destillation gewinnen. Das Destillat enthält theils freie Baldriansäure, theils baldriansaures Amyloxyd und Valeral; man digerirt es einige Zeit mit Kalilauge, trennt die Lösung von dem unlöslichen Antheil, und scheidet durch Schwefelsäure die Valeriansäure aus der alkalischen Lösung. Die Oelschicht, welche sich hierbei oben ansammelt, wird durch geschmolzenes Chlorcalcium von Wasser befreit und destillirt.

Das Baldriansäurehydrat ist ein dünnflüssiges, farbloses Oel von 0,938 bei 19° specif. Gewicht, welches bei 175° siedet. Es erstarrt noch nicht bei — 21°. Die Säure riecht eigenthümlich, etwas nach faulem Käse. Mit Wasser zusammengebracht, verbindet sie sich damit zu einem zweiten Hydrat, $C_{10}H_{10}O_4 + 2\,HO$, welches unzersetzt destillirt. In 30 Thln. Wasser löst sie sich auf.

161. Die baldriansauren Salze fühlen sich fettig an, sind in trocknem Zustande geruchlos, zeigen aber in feuchtem Zustande den Geruch der Säure. Sie haben einen süsslichen Geschmack, sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren daher schwierig. Auf Wasser geworfen rotiren sie wie die buttersauren und propionsauren Salze.

Die Alkalisalze liefern bei der trocknen Destillation einen Rückstand von kohlensaurem Alkali, während Valeron, $C_{18}H_{18}O_2$, und Valeral übergehen.

Baldriansaurer Baryt, $BaO \cdot C_{10}H_9O_3 + 2\,HO$, krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen und löst sich in 2 Thln. kaltem Wasser.

Baldriansaures Zinkoxyd, $ZnO \cdot C_{10}H_9O_3$, krystallisirt in weissen perlglänzenden Schuppen. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol.

Baldriansaures Silberoxyd, $AgO \cdot C_{10}H_9O_3$, fällt beim

Vermischen von Silberlösung und baldriansaurem Alkali als ein käsiger Niederschlag, der beim Stehen in der Flüssigkeit nach einiger Zeit krystallinisch wird. Es ist in kochendem Wasser löslich, weniger in kaltem.

162. Leitet man durch eine Auflösung von baldriansaurem Kali in Wasser einen kräftigen galvanischen Strom, so entwickelt sich Wasserstoff an dem negativen Pol, und an dem positiven Pol scheiden sich neben Kohlensäure und einem brennbaren Gas Oeltropfen ab, welche die Zusammensetzung $C_8H_9$ besitzen. Dieses Oel stellt das Radical des Buttersäure-Alkohols dar, und ist daher Butyl oder Tetryl (351.) genannt worden. Durch Oxydation kann es in Buttersäure übergeführt werden. Man erkennt hiernach genauer die Weise, in welcher eine Säure von höherem Aequivalent durch Oxydation in eine homologe Säure von niederem Aequivalent verwandelt wird. Zuerst wirkt der auf galvanischem Wege freiwerdende Sauerstoff in der Weise oxydirend, dass unter Freiwerden von 2 Aeq. Kohlensäure ein Kohlenwasserstoff entsteht, in welchem durch weiter einwirkenden Sauerstoff Wasserstoff abgeschieden wird, während Sauerstoff eintritt. Die Bildung des Butyls erklärt sich nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_9O_3 + 2\,HO + 2\,KO = 2\,C_8H_9 + 2\,(KO\,.\,CO_2) + 2\,CO_2 + H_2.$$

Das brennbare Gas, welches gleichzeitig frei wird, Butylen (Tetrylen), $C_8H_8$, entsteht durch weitere Oxydation aus Butyl. Nach dem nämlichen Verfahren hat man aus Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Methyl, $C_2H_3$, aus Capronsäure, $C_{12}H_{12}O_4$, Amyl, $C_{10}H_{11}$, und aus Oenanthylsäure, $C_{14}H_{14}O_4$, Caproyl, $C_{12}H_{13}$, dargestellt.

Valeral: $HO\,.\,C_{10}H_9O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}$

163. Der Aldehyd der Baldriansäure lässt sich aus dem Amyl-Alkohol in ähnlicher Weise wie der Aldehyd der Essigsäure aus Aethyl-Alkohol darstellen. Er wurde auch bei der Oxydation des Klebers mit Schwefelsäure und Braunstein, sowie durch Oxydation einiger Oele dargestellt. Auch bei der Destillation der baldriansauren Alkalien bildet sich Valeral.

In reichlicher Menge erhält man ihn durch Oxydation des Fuselöls. Am zweckmässigsten wendet man als Oxydationsmittel Chromsäure, oder vielmehr ein Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure an. Man bringt eine concentrirte Lösung von chromsaurem Kali in eine Retorte und setzt all-

mälig ein Gemenge von Amyl-Alkohol (gereinigtem Fuselöl) und Schwefelsäure zu. Es destillirt hierbei ein Gemenge von Valeral mit Valeriansäure und Amyl-Valerianäther nebst unzersetztem Fuselöl und Wasser über. Durch Waschen mit verdünntem Kali entfernt man die Valeriansäure und schüttelt das auf der Lösung schwimmende Oel mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron. Das Valeral vereinigt sich damit zu einer in silberglänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung, $C_{10}H_{10}O_2 . NaO . 2SO_2 + 2HO$, welche man durch Auspressen von den übrigen Stoffen befreit. Die Krystalle werden mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gemischt, und bei dem Erhitzen destillirt das Valeral über. Es geht in Form öliger Tropfen über, die auf Wasser schwimmen; sein specif. Gewicht ist 0,805 bei 17°; es kocht bei 101°, riecht erstickend. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung, Valeral-Ammoniak, $C_{10}H_{10}O_2 + NH_3 + 14HO$. Dieses löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Beim Erhitzen schmilzt es, trennt sich dabei von dem Wasser, und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Es verhält sich wie eine Base; in Salzsäure löst es sich auf und wird durch Neutralisation mit Ammoniak wieder gefällt. Mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien bildet Valeral in Wasser lösliche, in gesättigten Salzlösungen unlösliche krystallinische Verbindungen. Es geht durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft leicht in Valeriansäure über. Wie der Aldehyd vereinigt sich auch das Valeral mit wasserfreier Essigsäure, sowie mit wasserfreier Benzoësäure.

---

Oenanthylsäure: $HO . C_{14}H_{13}O_3$, oder $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

164. Diese Säure entsteht besonders bei der Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure oder Chromsäure, und bildet eine farblose Flüssigkeit von 0,917 specif. Gewicht, die bei 212° siedet. Durch den galvanischen Strom wird sie in alkalischer Lösung in ähnlicher Weise wie die Baldriansäure zersetzt und unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff in Caproyl, $C_{12}H_{13}$, übergeführt.

165. Der Aldehyd der Oenanthylsäure, $C_{14}H_{14}O_2$, Oenanthal (Oenanthol) genannt, bildet sich bei der trocknen Destillation des

Ricinusöls. Es ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist; specif. Gewicht 0,827; es siedet zwischen 155 und 158°. An der Luft oxydirt es sich leicht; schmelzendes Kalihydrat oder Salpetersäure verwandeln es in Oenanthylsäure. Mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien bildet es krystallinische Verbindungen wie die übrigen Aldehyde.

Bei der trocknen Destillation des önanthylsauren Kalks erhält man das Oenanthylaceton: $C_{26}H_{26}O_2$. Es krystallisirt in farblosen Blättern, schmilzt bei 30° und siedet bei 264°.

Ein gemischtes Keton Methylönanthol: $C_{16}H_{16}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$, welches früher als Caprylaldehyd, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}$ betrachtet wurde, bildet sich bei der Destillation des ricinölsauren Kalis mit Kalihydrat (184). Es siedet bei 171°, und hat ein specif. Gewicht von 0,817; mit zweifach-schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich. Man hat es auch durch Destillation eines Gemenges von önanthylsaurem und essigsaurem Kalk dargestellt.

---

## Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure.

166. Diese drei Säuren kommen neben Buttersäure in der Butter und anderen Fetten, z. B. im Cocosnussöl, vor. Die Capronsäure, $HO . C_{12}H_{11}O_3$, lässt sich am reinsten durch Behandlung von Cyanamyl mit kochender Kalilauge darstellen, wobei dieses unter Wasseraufnahme in Capronsäure und Ammoniak zerfällt:

$$C_{12}H_{11}N + 4HO = C_{12}H_{12}O_4 + NH_3.$$

Um diese drei Säuren gemeinschaftlich darzustellen, verseift man Cocosnussöl durch Kochen mit Kali, scheidet die gebildeten fetten Säuren durch Schwefelsäure ab, und destillirt die flüchtigen Säuren ab, welche mit dem Wasserdampf übergehen. Neutralisirt man das Destillat mit Baryt, so scheidet sich der schwer lösliche caprinsaure Baryt ab, und beim Abdampfen der Lösung krystallisirt zuerst caprylsaurer, später capronsaurer Baryt. Alle drei Barytsalze müssen zu ihrer Reinigung mehrmals umkrystallisirt werden. Aus diesen Barytsalzen scheidet man durch Salzsäure die betreffenden Säuren ab.

Die Capronsäure, $HO . C_{12}H_{11}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ölartige Flüssigkeit, welche selbst bei — 10° nicht fest wird. Sie siedet bei 198°, ihr specif. Gewicht beträgt 0,931. Man hat auch das Capronsäure-Anhydrid, $2(C_{12}H_{11}O_3)$, dargestellt.

Die aus Cyanamyl durch Kochen mit Kalilauge dargestellte Capronsäure ist von der aus Fetten gewonnenen Säure dadurch verschieden, dass sie circularpolarisirend ist; sie bewirkt eine Drehung nach rechts.

Die Caprylsäure, $HO . C_{16}H_{15}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ist über 15° eine farblose, ölartige Flüssigkeit; in niederen Temperaturen krystallisirt sie, theils in Nadeln, theils in cholesterinartigen Blättern. Sie siedet bei 236° und ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Das Barytsalz der Säure bedarf über 100 Thle. kaltes Wasser und 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Die wasserfreie Caprylsäure, $2(C_{16}H_{15}O_3)$, hat man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf caprylsauren Baryt erhalten. Man zieht sie mit Aether aus und erhält sie beim Verdunsten der Lösung als eine fettige, leichte Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

Das Keton der Caprylsäure (Caprylon), $C_{30}H_{30}O_2$, wird durch trockne Destillation von caprylsaurem Baryt in farblosen, glänzenden Krystallblättern erhalten. Es schmilzt bei 40° und siedet bei 178°.

Die Caprinsäure, $HO . C_{20}H_{19}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine weisse, bei 27° schmelzende, krystallinische Masse.

Sie entsteht leicht bei der Oxydation des Rautenöls mit verdünnter Salpetersäure.

Der caprinsaure Baryt, $BaO . C_{20}H_{19}O_3$, wird durch Fällen der Lösung der Caprinsäure in Ammoniak mit Chlorbarium als Niederschlag erhalten, der selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich ist, und beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirt.

Der Hauptbestandtheil des Rautenöls, der früher für Caprinaldehyd gehalten wurde, ist Methylcaprinal: $C_{22}H_{22}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, nach Früchten riechende Flüssigkeit von 0,850

specif. Gewicht, die bei 228° siedet und wenige Grade über 0° krystallinisch erstarrt. Es vereinigt sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, aber nicht mit Ammoniak (wie man früher unrichtig annahm).

Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Caprinsäure verwandelt; bei Anwendung concentrirter Salpetersäure findet eine heftige Einwirkung statt, wobei hauptsächlich Pelargonsäure entsteht, neben wechselnden Mengen von Caprylsäure und Capronsäure.

---

Pelargonsäure: $HO.C_{18}H_{17}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

167. Dieses in der Reihe der fetten Säuren, zwischen der Caprinsäure und Caprylsäure stehende Glied kommt im Geranienöl (aus *Pelargonium roseum*) vor, und bildet sich auch durch Oxydation des Rautenöls mittelst Salpetersäure.

Sie ist eine ölartige Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch wird. Sie ist in Wasser nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Sie siedet bei 260°.

Einige Chemiker halten die in dem Wein vorkommende flüchtige Säure, deren Aether den allen Weinen gemeinsamen Weingeruch besitzt und die daher Oenanthsäure genannt wurde, für identisch mit der Pelargonsäure.

Man kennt noch das Pelargonchlorid und die wasserfreie Pelargonsäure.

---

## Feste fette Säuren.

168. Die folgenden Glieder der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ sind bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei 30°, sämmtlich feste Körper, welche alle unter 100° zu ölartigen Flüssigkeiten schmelzen. Bei weiterem Erhitzen verflüchtigen sie sich unzersetzt, aber ihr Siedepunkt liegt schon so hoch, dass man gut thut, sie in dem Fig. 13 dargestellten Apparate im luftleeren Raume zu destilliren. In Wasser sind sie unlöslich, und sie verflüchtigen sich beim Kochen des Wassers nicht oder sehr wenig mit den Wasserdämpfen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, und krystallisiren beim Erkalten der gesättigten Lösung. Sie röthen Lack-

muspapier schwach und treiben beim Erwärmen die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Die meisten Salze dieser Säuren sind in Wasser unlöslich, und nur die Alkalisalze, welche einen Hauptbestandtheil der Seifen ausmachen, sind in Wasser löslich. Diese Säuren sind fast ausschliesslich Bestandtheile der Fette, worin sie neben Oelsäure mit Glycerin in Verbindung enthalten sind.

Keine dieser Säuren kommt für sich allein in den Fetten vor, sondern sie sind stets gemengt mit mehreren, meistens den nächsten Gliedern der Reihe. Am häufigsten kommen diejenigen Glieder vor, deren Aequivalentzahl ein Multiplum von 4 ist, und es hat selbst den Anschein, als ob die übrigen Glieder dieser Reihe nicht in den Fetten vorkämen. Die Säuren sind einander in ihrem Verhalten so ähnlich, dass sie oft nur durch die Elementar-Analyse unterschieden werden können. Eins der wichtigsten Kennzeichen zu ihrer Unterscheidung ist der Schmelzpunkt, der indessen in einem Gemenge der Säuren oft niedriger liegt, als der Schmelzpunkt der am leichtesten schmelzbaren Säure des Gemisches.

Da diese Säuren gemeinschaftlich in den Fetten vorkommen und wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften schwierig von einander zu trennen sind, so kann man leicht Gemenge zweier Säuren für eine einzige Säure halten. Die Trennung der Säuren von einander gelingt meistens in folgender Weise.

Man verseift die Fette mit Kali, löst die Seife in Wasser auf und scheidet durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die fetten Säuren ab. Die gefällten Säuren werden aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei krystallisiren die Säuren von dem grössten Gehalt an Kohlenstoff zuerst aus, weil sie weniger leicht löslich sind; durch Einengen der Lösung werden auch die leichter löslichen Säuren erhalten. Die abgeschiedenen Krystalle werden endlich wiederholt aus Alkohol krystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen. Die angegebene Trennungsweise ist die einfachste, aber sie führt nicht immer zum Ziel, wenn zwei oder mehrere sehr nahestehende Glieder in nahezu gleicher Menge vorhanden sind. Ist dagegen eine Säure in überwiegender Menge vorhanden, so kann sie durch Krystallisation von den in geringer Quantität beigemengten Säuren getrennt werden.

Eine andere Methode, welche sicherer zum Ziele führt, ist die der partiellen Fällung. Die fetten Säuren werden in Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und allmälig mit

einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia versetzt. Hierbei scheidet sich zuerst die fette Säure von dem höchsten Aequivalent in Verbindung mit Magnesia ab; man filtrirt von dem Niederschlag ab und fügt der Lösung von Neuem essigsaure Magnesia zu, wodurch abermals ein Niederschlag entsteht, welcher wieder die kohlenstoffreichste Säure der Lösung enthält. In dieser Weise fährt man fort und erhält eine Anzahl von Niederschlägen, die man für sich mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Die abgeschiedenen fetten Säuren werden durch Krystallisation weiter gereinigt.

Auf diese Weise hat man jetzt folgende Säuren in den Fetten gefunden:

Laurostearinsäure: $HO.C_{24}H_{23}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{24}H_{23}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

169. Man hat diese Säure zuerst aus dem Fette verschiedener Lorbeerarten dargestellt, worin sie in vorwaltender Menge vorkommt; später hat man sie in vielen anderen Fetten, z. B. dem Cocosnussöl, dem der Pichuribohne, gefunden. Die Säure bildet spiessige Krystalle, die bei 43 bis 44° schmelzen; specif. Gewicht 0,883.

Myristinsäure: $HO.C_{28}H_{27}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{28}H_{27}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

170. Diese Säure bildet einen Hauptbestandtheil der Muskatbutter (Fett der *Myristica moschata*); sie kommt aber auch im Wallrath und wahrscheinlich im Cocosnussöl, Rindstalg und anderen Fetten in geringer Menge vor. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in seideglänzenden Nadeln, die bei 54° schmelzen.

Margarinsäure (Palmitinsäure):
$HO.C_{32}H_{31}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

171. Diese Säure, welche in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreichs einen Hauptbestandtheil bildet, hat man früher, in nicht ganz reinem Zustande dargestellt, als Margarinsäure und Palmitinsäure unterschieden und in der ersten 34 Aeq. Kohlenstoff, in der anderen 32 C angenommen. Genauere Versuche haben jedoch gezeigt, dass beide Säuren identisch sind. Man kann zu ihrer Darstellung die Talgarten des Thier- und Pflanzenreichs oder Wallrath.

Palmöl oder Olivenöl anwenden, aus welch' letzterem sie besonders leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Man verseift Palmöl, oder die aus Olivenöl in der Kälte sich abscheidende feste Masse, durch Kochen mit Kalilauge, löst das gebildete margarinsaure Kali und ölsaure Kali in Wasser auf, und fällt durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd ein Gemenge von margarinsaurem und ölsaurem Bleioxyd, welches letztere man durch Behandlung mit Aether auszieht. Das zurückbleibende margarinsaure Bleioxyd zersetzt man mit einer weingeistigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure, wobei die Margarinsäure sich im Alkohol löst und durch Wasser daraus gefällt werden kann. Man krystallisirt sie wiederholt aus Alkohol um, wodurch andere beigemengte fette Säuren entfernt werden.

Sie entsteht auch beim Erhitzen von Cetyl-Alkohol mit Kalikalk, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, sowie bei der Zersetzung der Oelsäure mit Kalihydrat (181).

Die reine Margarinsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, und schmilzt bei 62°. Bei dem Erkalten erstarrt sie wieder zu einer auf dem Bruche grossblätterigen, krystallinischen Masse. Sie löst sich in warmem Alkohol und in Aether leicht auf, nicht in Wasser.

Von den margarinsauren Salzen sind nur die der Alkalien in reinem Wasser löslich; sie sind aber unlöslich in Kochsalzlösung oder in Kalilauge. Die wässerige Lösung schäumt und scheidet beim Verdünnen mit mehr Wasser zweifach-margarinsaures Alkali aus, während 1 Aeq. Alkali frei wird und in dem Wasser gelöst bleibt.

Die Alkalisalze lösen sich auch in Alkohol auf und krystallisiren daraus; sie sind unlöslich in Aether. Die Salze der übrigen Metalloxyde sind in Wasser unlöslich.

Man hat von den hier zu erwähnenden Verbindungen auch das Keton und den Aldehyd der Margarinsäure dargestellt.

Stearinsäure: $HO.C_{36}H_{35}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{36}H_{35}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

172. Die Stearinsäure, auch Talgsäure genannt, kommt häufig mit der Margarinsäure zusammen in den Talgarten vor. Zu ihrer Darstellung wendet man gewöhnlich Hammeltalgseife an, löst sie in 6 Thln. warmem Wasser, und versetzt diese Lösung mit 40 bis 50 Thln. kaltem Wasser, wodurch sich zweifach-margarinsaures und stearinsaures Kali in perlmutterglänzenden Schuppen abscheiden. Der Absatz wird in siedendem

Weingeist gelöst, woraus das zweifach-talgsaure Kali, welches schwerer löslich ist, zuerst auskrystallisirt. Es wird hierauf durch eine Säure zersetzt. Man kann auch durch partielle Fällung, wie früher näher angegeben, die Stearinsäure von den anderen fetten Säuren trennen. Auch durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol kann man Margarinsäure von Stearinsäure trennen, wenn letztere in vorwiegender Menge vorhanden ist.

Die Talgsäure krystallisirt aus Alkohol in fast silberglänzenden Blättchen, welche bei 69° (genauer 69,2) schmelzen. Mit Ausnahme dieses hohen Schmelzpunktes und der geringeren Löslichkeit in verdünntem Weingeist unterscheidet sich diese Säure nur wenig von der Margarinsäure. Ein Gemenge von Margarinsäure und Talgsäure besitzt stets einen niedrigeren Schmelzpunkt als reine Talgsäure; der Schmelzpunkt kann aber selbst unter den der Margarinsäure fallen; den niedrigsten Schmelzpunkt zeigt ein Gemenge von 2 Thln. Margarinsäure und 1 Thl. Talgsäure; dieses schmilzt bei 55°. Es findet also hierbei eine ähnliche Erscheinung statt wie bei den Metalllegirungen.

Die gewöhnlichen Stearinkerzen sind ein Gemenge dieser beiden Säuren. Zu ihrer Darstellung verseift man harte Talgsorten mit Kalkhydrat und wenig Wasser, zersetzt die unlösliche Kalkseife mit Schwefelsäure, und presst die ausgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure, anfangs in der Kälte, zuletzt bei 30 bis 40° stark aus, wodurch die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oelsäure von den festen Säuren getrennt wird. Das beim Auspressen hinterbleibende Gemenge von Margarinsäure und Stearinsäure wird, mit etwas Wachs versetzt, in die Formen der Kerzen gegossen.

Die stearinsauren Salze gleichen den margarinsauren.

Man hat aus dem Bassiaöl eine fette Säure von der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ dargestellt, und Bassiasäure genannt; sie, sowie die aus Kockelskörnern dargestellte Stearophansäure, sind mit der Stearinsäure identisch.

---

173. Von den kohlenstoffreicheren fetten Säuren erwähnen wir nur die Arachinsäure (Butinsäure), $HO.C_{40}H_{39}O_3$, die man in dem Fett der Erdnuss (*Arachis hypogaea*), sowie in der Kuhbutter gefunden. Sie schmilzt bei 75°. Die Behensäure, $HO.C_{44}H_{43}O_3$, ist aus dem Behenöl dargestellt worden. Die

Melissinsäure, $HO.C_{60}H_{59}O_3$, hat man aus dem Melissyl-Alkohol durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

Cerotinsäure: $HO.C_{54}H_{53}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{54}H_{53}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

174. Diese Säure kommt im freien Zustande im Bienenwachs vor, und ist ferner ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Man gewinnt sie aus dem Bienenwachs durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Weingeist, wobei sie sich beim Erkalten aus der Lösung abscheidet. Der Absatz wird in kochendem Alkohol gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt; es bildet sich unlösliches cerotinsaures Bleioxyd, welches man durch Behandlung mit Alkohol und Aether von beigemengten Stoffen reinigt und zuletzt mit starker Essigsäure zersetzt. Aus dem Cerotin, welches der Alkohol der Cerotinsäure ist, erhält man Cerotinsäure durch Erhitzen mit Kalikalk unter Entwickelung von Wasserstoff:

$$C_{54}H_{56}O_2 + HO.KO = C_{54}H_{53}O_3 + KO + 4H.$$

Die Cerotinsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern; sie schmilzt bei 79° und erstarrt krystallinisch.

---

## Reihe der Oelsäuren: $C_{2n}H_{2n-2}O_4$.

175. Unter diesem Namen begreifen wir eine Reihe von Säuren, welche im Hydratzustande 2 Aeq. Wasserstoff weniger als Kohlenstoff enthalten. Als Typus dieser Reihe lässt sich die Oelsäure ansehen, welche in den meisten Fetten und fetten Oelen (den nicht trocknenden) einen Hauptbestandtheil bildet. Viele andere Säuren dieser Reihe hat man in den Fetten gefunden, andere aber kommen nicht darin vor. Als gemeinsamer Charakter dieser Säuren lässt sich ihre Spaltung beim Schmelzen mit Kalihydrat anführen. Unter Entwickelung von Wasserstoff zerfallen sie hierbei in Essigsäure und eine fette Säure der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$. Für die Oelsäure, $C_{36}H_{34}O_4$, welche neben Essigsäure hierbei Margarinsäure liefert, hat man die Zersetzungsgleichung:

$$C_{36}H_{34}O_4 + 4HO = C_4H_4O_4 + C_{32}H_{32}O_4 + 2H.$$

Die Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur theils fest, theils flüssig; bei wenig erhöhter Temperatur schmelzen sie sämmtlich. In ihren Verbindungsverhältnissen gleichen sie den fetten Säuren.

In Betreff ihrer Constitution lässt sich annehmen, dass ihre

Radicale durch Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch $C_4H_3$ aus den Radicalen der fetten Säuren abzuleiten sind.

Oelsäure: $HO.C_{36}H_{33}O_3 = C_{32}H_{30}(C_4H_3)O_3 + HO$.

Man kennt folgende Glieder der Reihe:

| | |
|---|---|
| Acronsäure (Acrylsäure) | $C_6H_4O_4$, |
| Crotonsäure | $C_8H_6O_4$, |
| Angelikasäure | $C_{10}H_8O_4$, |
| Pyroterebinsäure | $C_{12}H_{10}O_4$, |
| Cymicinsäure*) | $C_{30}H_{28}O_4$, |
| Hypogäasäure | $C_{32}H_{30}O_4$, |
| Oelsäure (Oleïnsäure) | $C_{36}H_{34}O_4$, |
| Döglingsäure | $C_{38}H_{36}O_4$, |
| Erucasäure | $C_{44}H_{42}O_4$. |

Hieran reiht sich die Ricinölsäure, $C_{36}H_{34}O_6$, welche indessen durch ihren höheren Sauerstoffgehalt abweicht, und die Leinölsäure, $C_{32}H_{28}O_4$.

Nur die vier letzten Glieder der Reihe und die Crotonsäure hat man in den Fetten gefunden; die übrigen besitzen eigenthümliche Bildungsweisen.

Acronsäure (Acrylsäure): $HO.C_6H_3O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_6H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

176. Die Acronsäure entsteht durch Oxydation aus dem Acrol, $C_6H_4O_2$, welches somit als der Aldehyd der Acronsäure angesehen werden muss.

Bei der trocknen Destillation der fetten Oele (Glyceride) gehen die fetten Säuren, welche darin in Verbindung enthalten sind, grösstentheils unverändert über; die Oelsäure liefert Brenzölsäure und andere Producte, während der Theil der Verbindung, welcher bei dem Verseifen der Fette Glycerin liefert, als Acrol überdestillirt. Leichter gewinnt man das Acrol durch Erhitzen von getrocknetem Glycerin, dem man am besten glasige Phosphorsäure oder zweifach-schwefelsaures Kali zusetzt. In letzterem Falle sammelt man das Destillat in einer wohl abgekühlten Vorlage, sättigt die beigemengten Säuren mit Bleioxyd und destillirt im Wasserbade das Acrol ab.

Das Acrol (Acroleïn) ist eine dünne, farblose Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, der Nase und Augen heftig angreift. Es siedet bei 52°. Es ist leichter als Wasser, so dass es auf demselben wie eine Oelschicht schwimmt; von 40 Thln. Wasser

*) In den Blattwanzen enthaltene, bei 44° schmelzende Säure.

wird indessen 1 Thl. Acrol gelöst. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in jedem Verhältniss mischen. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt es sich in eine weisse flockige Masse (Disacryl). Die Bildung des Acrols aus dem Glycerin geschieht nach der Gleichung:

$$C_6H_8O_6 = C_6H_4O_2 + 4HO.$$

Das Acrol vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einer krystallinischen Verbindung: $C_6H_4O_2 + HCl$; bei der Behandlung derselben mit Kalihydrat erhält man daraus nicht wieder Acrol, sondern einen damit isomeren, krystallinischen Körper, der bei 50° schmilzt (Metacrol).

Das Acrol zieht aus der Luft Sauerstoff an und nimmt schnell eine saure Reaction an. Durch Oxydationsmittel wird es eben so rasch in dieselbe Säure (Acronsäure) verwandelt. Am leichtesten gewinnt man die Acronsäure durch Behandlung von Acrol mit Silberoxyd, wobei das Silber als ein spiegelnder Ueberzug auf der Wand des Gefässes sich abscheidet, während die gebildete Acronsäure, mit einem anderen Theil des Silberoxyds vereinigt, in Krystallen anschiesst:

$$C_6H_4O_2 + 3AgO = AgO \cdot C_6H_3O_3 + HO + 2Ag.$$

Man löst die Krystalle in kochendem Wasser auf, und erhält bei dem Erkalten der Lösung acronsaures Silberoxyd: $AgO.C_6H_3O_3$, in feinen seideglänzenden Nadeln. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhält man daraus die Acronsäure als eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehm saurem Geruch und Geschmack, die wenig über 100° siedet. Mit den Basen bildet sie neutrale lösliche Salze, die mit Ausnahme des Silber- und Bleisalzes schwierig krystallisiren. Das Silbersalz der Acronsäure schwärzt sich schon bei 100°, das der Essigsäure nicht. Durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Chromsäure, liefert die Acronsäure Essigsäure und Ameisensäure:

$$C_6H_4O_4 + 2HO + 2O = C_4H_4O_4 + C_2H_2O_4.$$

Crotonsäure: $HO \cdot C_8H_5O_3 = \left.\begin{matrix} C_8H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

177. Bei der Verseifung des Crotonöls mit Natronlauge bildet sich eine braune Seife (welche Stearinsäure, Margarinsäure und Myristinsäure enthält) und unter derselben eine wässerige Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren Crotonsäure und Angelikasäure abgeschieden wird. Sie geht bei der Destillation mit Wasser als ölige Flüssigkeit über, ist jedoch darin löslich, aber durch Salze abscheidbar. Sie erstarrt noch nicht bei — 7°.

Angelikasäure: $HO \cdot C_{10}H_7O_3$, oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

178. Die Angelikasäure kommt in der Angelikawurzel (*Angelica Archangelica*), sowie in anderen Umbelliferen (z. B. der Sumbulwurzel) fertig gebildet vor. Sie entsteht ferner beim Behandeln des sauerstoffhaltigen Bestandtheils des Römisch-Camillenöls (*Anthemis nobilis*) mit Kalihydrat:

$$C_{10}H_8O_2 + KO \cdot HO = KO \cdot C_{10}H_7O_3 + 2H,$$

sowie bei der Zersetzung des Peucedanins mit Kalihydrat, wobei gleichzeitig Oroselin sich bildet.

Man gewinnt die Säure aus der Angelikawurzel durch Auskochen mit Kalkmilch, Eindampfen der Lösung und Destillation mit verdünnter Schwefelsäure. Die Angelikasäure geht hierbei neben Valeriansäure mit den Wasserdämpfen über, und scheidet sich bei längerem Stehen in Krystallen ab, die man durch wiederholte Krystallisationen aus kochendem Wasser reinigt.

Die Säure krystallisirt in wasserhellen Säulen, schmilzt bei 45° und siedet bei 190° ohne Zersetzung. Sie besitzt einen gewürzhaften Geruch und brennenden Geschmack. In kochendem Wasser, Weingeist und Aether ist sie leicht löslich, wenig in kaltem Wasser. Sie verflüchtigt sich beim Kochen mit den Wasserdämpfen.

Die Salze der Angelikasäure sind meistens in Wasser löslich; sie verlieren beim Kochen einen Theil der Säure.

179. Die wasserfreie Angelikasäure,

$$2(C_{10}H_7O_3) = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7O_2 \\ C_{10}H_7O_2 \end{matrix}\right\} O_2,$$

entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trocknes angelikasaures Kali, und stellt ein farbloses Oel ohne saure Reaction dar. Sie destillirt bei 280°, zersetzt sich aber dabei zum Theil. Durch Wasser wird sie nur sehr langsam in Angelikasäurehydrat verwandelt.

Man kennt auch eine Verbindung von wasserfreier Angelikasäure und Essigsäure, $C_{10}H_7O_3 + C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, die man durch Behandlung von trocknem angelikasaurem Natron mit Acetylchlorid als eine ölartige, schwere Flüssigkeit erhält.

Die Angelikasäure zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Propionsäure und Essigsäure:

$$C_{10}H_8O_4 + 2(KO \cdot HO) = KO \cdot C_6H_5O_3 + KO \cdot C_4H_3O_3 + 2H.$$

Hypogäasäure: $HO . C_{32}H_{29}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{32}H_{29}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

180. Diese auch Physetölsäure genannte Säure erhält man aus dem Erdnussöl (von *Arachis Hypogaea*) nach demselben Verfahren, wie die Oelsäure aus dem Mandelöl. Man hat sie auch aus dem Fett des Kopfes des Pottwalls (*Physeter macrocephalus*) dargestellt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 34 bis 35° und löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. An der Luft oxydirt sie sich, färbt sich gelblich und nimmt einen ranzigen Geruch an. Sie gleicht in ihren chemischen Eigenschaften der Oelsäure. Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere Gaïdinsäure verwandelt, welche bei 38° schmilzt.

Oelsäure: $HO . C_{36}H_{33}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{36}H_{33}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

181. Die Oelsäure, auch Oleïnsäure genannt, kommt in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreichs an Glycerin gebunden vor. Durch Kochen dieser Oele, wozu Mandelöl besonders geeignet ist, mit verdünnter Kalilauge erhält man daraus ein Gemenge der Kalisalze von Oelsäure und der fetten Säuren, welches man, in Wasser gelöst, durch Bleizuckerlösung fällt. Die sich abscheidenden Bleisalze werden getrocknet und mit Aether behandelt, worin das ölsaure Bleioxyd allein löslich ist. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das ölsaure Bleioxyd zurück und liefert, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, freie Oelsäure. Diese Säure ist nicht vollkommen rein, weil die Oelsäure während der Behandlung Sauerstoff aus der Luft aufgenommen hat. Um sie rein zu erhalten, löst man sie in Ammoniak, fällt durch Chlorbarium ölsauren Baryt aus, und behandelt denselben mit kochendem Alkohol, worin er sich löst und bei dem Erkalten wieder auskrystallisirt. Der ölsaure Baryt wird durch Weinsäure zersetzt.

Die reine Oelsäure krystallisirt bei — 4° in Blättchen, ähnlich der Talgsäure, ist aber bei + 14° eine wasserhelle Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack, welche Lackmus nicht röthet. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern sie zerfällt beim Erhitzen in verschiedene Producte.

Beim Stehen an der Luft zieht die Oelsäure rasch Sauerstoff an, und verwandelt sich in eine gelbe, ölartige Säure von stark saurer Reaction.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten der Oelsäure gegen salpetrige Säure. Leitet man durch Oelsäure salpetrige Säure, so erstarrt sie vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche eine in farblosen Blättern krystallisirende neue Säure, Elaïdinsäure, $HO . C_{36}H_{33}O_3$, darstellt, die der Oelsäure isomer ist. Die Elaïdinsäure schmilzt erst bei 45°, und lässt sich unzersetzt destilliren. Sie erleidet an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Es ist dies ein merkwürdiges Beispiel von Isomerie. Die Wirkung der salpetrigen Säure hierbei ist noch nicht vollständig erklärt.

Die ölsauren Salze gleichen den Salzen der fetten Säuren; wie bei diesen sind die Alkalisalze entweder einfach- oder zweifach-sauer.

Die Oelsäure zersetzt sich, wie erwähnt, bei dem Erhitzen und liefert dabei gasförmige, sowie flüssige Producte, von welchen hauptsächlich die Fettsäure oder Brenzölsäure, $2HO . C_{20}H_{16}O_6$ (259), genauer bekannt ist. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert sie eine Menge von Säuren, welche zum Theil nicht flüchtig sind und in der Retorte, in der man die Behandlung mit Salpetersäure vornimmt, zurückbleiben, zum Theil mit den Wasserdämpfen übergehen. Diese flüchtigen Säuren bestehen aus sämmtlichen fetten Säuren von der Ameisensäure an bis zur Caprinsäure. Die nicht flüchtigen Säuren gehören der homologen Reihe $2HO . C_{2n}H_{2n-4}O_6$ an.

Die Oelsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Margarinsäure und Essigsäure:

$$C_{36}H_{34}O_4 + 2(KO.HO) = KO.C_{32}H_{31}O_3 + KO.C_4H_3O_3 + 2H.$$

Die an der Luft trocknenden Oele, wie Leinöl, Mohnöl, Nussöl u. s. w., enthalten eine (oder mehrere) andere Oelsäure, welche wir später beschreiben (185).

### Döglingsäure: $HO . C_{38}H_{35}O_3$.

182. Diese der Oelsäure sehr nahe stehende Säure findet sich in dem Döglingthran von den Faröern und wird daraus, wie die Oelsäure aus Mandelöl, gewonnen. Sie schmilzt bei 16°.

### Erucasäure: $HO . C_{44}H_{41}O_3$.

183. Diese Säure findet sich in dem fetten Oel des schwarzen und des weissen Senfsamens. Sie krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche bei 34° schmelzen.

Ricinölsäure: $HO . C_{36}H_{33}O_5$.

184. In dem Ricinusöl findet sich neben eigenthümlichen fetten Säuren eine eigene Oelsäure, welche wie die gewöhnliche Oelsäure dargestellt eine ölartige Flüssigkeit bildet, die bei 0° erstarrt. Die Säure nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf, und liefert bei der trocknen Destillation keine Brenzölsäure, sondern Oenanthylsäure und Oenanthal. Durch salpetrige Säure wird sie, ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung, in Ricinelaïdinsäure (Palminsäure) verwandelt.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert die Säure Caprylalkohol, $C_{16}H_{18}O_2$, Methylönanthal, $C_{16}H_{16}O_2$, und Fettsäure (Brenzölsäure) nach den Gleichungen:

$$C_{36}H_{34}O_6 + 4HO = C_{20}H_{18}O_8 + C_{16}H_{18}O_2 + 2H$$

und $$C_{36}H_{34}O_6 + 4HO = C_{20}H_{18}O_8 + C_{16}H_{16}O_2 + 4H.$$

Der Ricinölsäure oder der Ricinelaïdinsäure homolog scheinen die später zu beschreibenden zwei Säuren, Jalapinolsäure, $C_{32}H_{30}O_6$, und Convolvulinolsäure, $C_{26}H_{24}O_6$, zu sein.

Leinölsäure (Mohnsäure): $C_{32}H_{28}O_4$.

185. Die trocknenden Oele, wie Leinöl und Mohnöl, enthalten eine eigenthümliche, von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene und dieser nicht homologe Säure, welche sich an der Luft sehr leicht verändert. Man erhält sie durch Verseifen dieser Oele, Fällen mit Chlorcalcium und Behandlung des Niederschlags mit Aether, in diesem als Kalksalz gelöst, woraus man die Säure durch Salzsäure abscheidet und durch Verdunsten des Aethers im Wasserstoffstrom für sich gewinnt. Es ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 0,921 specif. Gewicht. Sie reagirt schwach sauer, schmeckt anfangs mild, im Schlund aber kratzend. Mit salpetriger Säure behandelt, wird sie nicht fest, wie die Oelsäure.

---

## Seifen und Pflaster.

186. Die Gemenge von ölsauren, margarinsauren und talgsauren Salzen (besonders Alkali- und Bleioxydsalze), welche man

durch Behandlung der Fette mit Basen erhält, sind für die Gewerbe sehr wichtig.

Die gewöhnlichen Seifen sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze dieser Säuren. Die harten Seifen enthalten Natron, die weichen Seifen oder Schmierseifen Kali; sie sind ferner um so härter, je mehr Margarinsäure oder Stearinsäure, und um so weicher, je mehr Oelsäure sie enthalten. Zu ihrer Bereitung werden die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gekocht, wodurch das Fett eine Zersetzung in fette Säuren und Glycerin erleidet, welche beide in dem Wasser sich lösen. Die Lösung wird (im Falle Kali angewendet wurde) entweder eingedampft und der Rückstand als Schmierseife in den Handel gebracht, oder mit Kochsalz versetzt, wodurch die in Salzlösungen unlösliche Seife sich abscheidet. Hatte man Kali zum Verseifen gebraucht, so setzen sich die Kalisalze mit dem Chlornatrium in Natronseifen und Chlorkalium um.

Die Natronseifen, welche man durch Aussalzen aus der Flüssigkeit abgeschieden hat, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben dem fettsauren und ölsauren Natron nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kaliseife oder Schmierseife enthält dagegen ausser fettsaurem Alkali das von dem Fett herrührende Glycerin, sowie überschüssiges Alkali beigemengt. Die Wirkung der Seife bei dem Waschen beruht auf der Zersetzung der fettsauren Salze mit Wasser, indem das freiwerdende Kali auf viele Stoffe lösend einwirkt, sowie andererseits das saure fettsaure Salz Fett aufzunehmen im Stande ist. Da die fettsauren Salze durch alle Erdalkalisalze gefällt werden, so lässt sich hartes Wasser (kalk- oder magnesiahaltiges Wasser) zum Waschen nicht benutzen.

Die in der Heilkunde häufig angewendeten Pflaster sind Gemenge der Bleioxydsalze derselben Säuren, welche in den Seifen enthalten sind. Sie werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser bereitet, wobei die Fette ebenfalls in fette Säuren, Oelsäure und Glycerin zerfallen; die ersten vereinigen sich mit dem Bleioxyd zu einer unlöslichen Verbindung (dem Pflaster), welches stets etwas unzersetztes Fett einhüllt, und daher in der Wärme weich und knetbar ist; das Glycerin bleibt in dem Wasser gelöst.

## Reihe der aromatischen Säuren: $C_{2n}H_{2n-8}O_4$.

187. Durch die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n-8}O_4$ sind zwei Reihen von Säuren ausgedrückt, welche viel Aehnlichkeit mit einander zeigen, oft die nämlichen Verwandlungsproducte geben und zum Theil in einander sich verwandeln lassen; es sind nämlich die Formeln der

Benzoësäure und Salylsäure . . . $C_{14}H_6O_4$,
Toluylsäure und Alphatoluylsäure $C_{16}H_8O_4$,
Cuminsäure . . . . . $C_{20}H_{12}O_4$,
Homocuminsäure . . . . . $C_{22}H_{14}O_4$.

Alle diese Säuren zeigen so viel Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten, dass bei ihnen gewöhnlich eine entsprechende Constitution vorausgesetzt wird. In der Benzoësäure wird das Radical $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl) angenommen, in der Salylsäure das isomere Radical $C_{14}H_5O_2$ (Salyl). Jedes dieser beiden Radicale wird ferner aus $C_2O_2$, gepaart mit $C_{12}H_5$ zusammengesetzt gedacht, und die Ursache der Verschiedenheit dadurch zu erklären gesucht, dass das Radical $C_{12}H_5$ in beiden Säuren nicht identisch, sondern nur isomer sei. Wir begnügen uns damit, die Verschiedenheit beider Säuren hervorzuheben, ohne eine Erklärung davon für jetzt geben zu wollen.

Benzoësäure: $HO.C_{14}H_5O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

188. Die Benzoësäure kommt im Benzoëharz und anderen Harzen und Balsamen fertig gebildet vor. Sie entsteht aus dem Bittermandelöl durch Oxydation, aus der Hippursäure beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, durch Oxydation der Zimmtsäure, des Cinnamols, Cuminols, Cumols und Toluols, sowie der Albuminstoffe. Aus der Chinasäure entsteht sie durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure.

Man stellt die Benzoësäure gewöhnlich aus dem Benzoëharz dar, entweder auf nassem oder auf trocknem Wege. Man mischt fein gepulvertes Benzoëharz mit gleichviel Kalkhydrat und kocht mit Wasser, so lange sich noch benzoësaurer Kalk auflöst. Die Auflösung wird mit etwas Chlorkalklösung vermischt, welche den Farbstoff zerstört, und hierauf durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Benzoësäure aus der Lösung gefällt.

Auf trocknem Wege gewinnt man die Benzoësäure, indem man Benzoëharz in einen eisernen Topf bringt, über die Oeffnung desselben ein Fliesspapier spannt und einen Kegel von dickem Papier darüber befestigt, den man rings um den Rand des Topfes festbindet. Man erhitzt im Sandbade, wobei die in dem Benzoëharz enthaltene Benzoësäure sich verflüchtigt, in Dampfform durch das Fliesspapier geht und sich in dem Hut verdichtet, den man nach Beendigung der Operation abnimmt und mit einer Masse glänzender Krystalle erfüllt findet. Die auf letzterem Wege dargestellte Säure besitzt, durch etwas anhängendes flüchtiges Oel, einen vanilleartigen Geruch.

Oft gewinnt man die Benzoësäure aus Pferde- oder Kuharn, indem man diesen mit Salzsäure kocht. Die darin enthaltene Hippursäure zerlegt sich hierbei in Benzoësäure und Glycocoll, doch hält die so gewonnene Säure einen Geruch nach Harn hartnäckig zurück.

Die Benzoësäure bildet farblose, glänzende, dünne Blättchen von schwachem Geruch und schwach saurem, stechendem Geschmack. Sie schmilzt bei 121° und siedet bei 249°; in offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei 100° in reichlicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, besonders leicht in Alkohol und in Aether.

Der Dampf der Benzoësäure zerlegt sich beim Erhitzen zum Glühen in Benzol, $C_{12}H_6$, und Kohlensäure: $C_{14}H_6O_4 = C_{12}H_6 + 2CO_2$. Dieselbe Zersetzung findet beim Erhitzen von Benzoësäure mit Kalkhydrat statt. Bei der trocknen Destillation von benzoësaurem Kalk erhält man hauptsächlich Benzon (Benzophenon). Durch Einwirkung von Chlor oder Brom im Sonnenlicht erhält man substituirte Verbindungen. Mit Salpetersäure liefert sie Nitrobenzoësäure, bei Gegenwart von Schwefelsäure auch Dinitrobenzoësäure. Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sie sich zu Sulfobenzoësäure. Im thierischen Organismus geht die eingenommene Benzoësäure in Hippursäure über, die im Harn ausgeschieden wird.

Die Benzoësäure ist eine schwache Säure, welche mit den Basen in Wasser und Alkohol meist lösliche Salze bildet, die nach der allgemeinen Formel $MO \cdot C_{14}H_5O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$ zusammengesetzt sind.

Der benzoësaure Kalk: $CaO \cdot C_{14}H_5O_3 + 2HO$, bildet glänzende lange Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Das benzoësaure Silberoxyd, $AgO \cdot C_{14}H_5O_3$, wird durch doppelte Zersetzung von benzoësaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser Niederschlag erhalten, der in kochendem Wasser sich löst und bei dem Erkalten in glänzenden Krystallblättern sich wieder abscheidet.

### Substitutionsproducte der Benzoësäure.

189. Chlorbenzoësäure. Durch Behandlung von Benzoësäure mit Chlorgas, oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhält man Chlorbenzoësäure, $HO \cdot C_{14}H_4ClO_3$, welche der Benzoësäure in ihrem Verhalten sehr ähnlich ist. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei 152°.

190. Nitrobenzoësäure, $HO \cdot C_{14}H_4XO_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4XO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Man erhält diese Säure durch Kochen von Benzoësäure mit rauchender Salpetersäure, oder auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer Mischung von Benzoësäure und Salpeter, als eine der Benzoësäure gleichende weisse Krystallmasse, welche bei 127° schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirt. Sie ist eine stärkere Säure als die Benzoësäure und treibt diese daher aus ihren Salzen aus. Sie bildet mit den Basen meist lösliche Salze von der allgemeinen Formel $MO \cdot C_{14}H_4XO_3$.

Bringt man in eine Lösung von nitrobenzoësaurem Natron Natriumamalgam, so findet unter starker Wärmeentwickelung eine Reduction statt und es entsteht Azobenzoësäure, $C_{14}H_5NO_4$ oder $C_{28}H_{10}N_2O_8$. Diese Säure wird durch Zusatz von Schwefelsäure in gelben Flocken gefällt, die in Wasser, Alkohol und Aether fast gar nicht sich lösen. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und bildet mit den Metallen gelbe, meist unlösliche Salze. Durch weitere Behandlung mit Reductionsmitteln, z. B. mit Eisenoxydul und Kali, geht sie in eine neue Säure, Hydrazobenzoësäure, $C_{28}H_{12}N_2O_8$, über, welche aus kochendem Alkohol in kleinen Krystallen erhalten wird. Sie reducirt Silberoxyd und geht hierdurch wieder in Azobenzoësäure über.

191. Dinitrobenzoësäure, $HO \cdot C_{14}H_3X_2O_3$. Diese Säure erhält man beim längeren Erwärmen von Benzoësäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, wobei sie sich löst und durch Zusatz von Wasser gefällt wird. Sie krystalli-

sirt in spiegelnden Blättchen, schmilzt beim Erwärmen und lässt sich unzersetzt sublimiren.

Wasserfreie Benzoësäure (Benzoësäure-Anhydrid):

$$C_{14}H_5O_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

192. Man erhält diese Verbindung leicht beim Vermischen von trocknem benzoësaurem Natron mit Benzoylchlorid:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}\right\}$$

Statt des Benzoylchlorids kann man indessen auch Phosphoroxychlorid auf benzoësaures Natron wirken lassen. In ersterem Falle erhält man beim schwachen Erwärmen eine klare Lösung, aus welcher bald Chlornatrium sich abscheidet. Behandelt man hierauf die kalt gewordene Masse mit wenig lauwarmem Alkohol, so löst die entstandene wasserfreie Benzoësäure sich auf und krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung. Man kann auch durch Erhitzen die wasserfreie Benzoësäure von dem Chlornatrium trennen, da sie unzersetzt destillirt.

Die wasserfreie Benzoësäure bildet farblose rhombische Prismen, die bei 42° schmelzen und bei 310° sieden. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, leicht in Alkohol oder Aether löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer. Durch kochendes Wasser wird sie sehr langsam in Benzoësäurehydrat verwandelt.

Man kennt mehrere Verbindungen der wasserfreien Benzoësäure mit anderen wasserfreien Säuren, z. B. mit Essigsäure, Valeriansäure, Pelargonsäure, Myristinsäure, Angelikasäure u. a. Alle diese Säuren lassen sich durch Behandlung von Benzoylchlorid mit den trocknen Natronsalzen der betreffenden Säuren, oder auch durch Einwirkung der Chloride dieser Säureradicale auf benzoësaure Alkalien darstellen. Die wasserfreie Benzoë-Essigsäure, $C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, erhält man leicht, wenn man zu trocknem benzoësaurem Natron Acetylchlorid bringt. Die Einwirkung ist heftig, so dass man nicht zu erwärmen braucht. Das syrupartige Product wird mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron von Chlornatrium und etwas Säurehydrat befreit, wodurch man die wasserfreie Säure als ein schweres Oel von neutraler Reaction erhält. Sie riecht nach spanischem Wein. Durch Erhitzen zerfällt sie in wasserfreie Essigsäure und wasserfreie Benzoësäure.

Die wasserfreie Benzoësäure giebt beim Erhitzen in Chlorwasserstoffgas Benzoylchlorid und Benzoësäure:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Mit Schwefelwasserstoffgas erwärmt liefert sie, neben einem schwefelhaltigen Oel, das in farblosen Prismen krystallisirende Benzoylhypersulfid: $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}S_4$.

Benzoylhyperoxyd: $C_{14}H_5O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_4$.

193. Man vermischt Benzoylchlorid mit Bariumhyperoxyd unter Wasser und krystallisirt das entstandene Product aus Aether, wodurch es in glänzenden Krystallen erhalten wird. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Explosion.

Bittermandelöl: $C_{14}H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$

194. Das Bittermandelöl, auch Benzoylwasserstoff genannt, steht zu der Benzoësäure in demselben Verhältniss, wie der Aldehyd zu der Essigsäure. Es bildet sich durch eine eigenthümliche Gährung aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalin, und wird daher durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, gemengt mit Cyanwasserstoffsäure, erhalten. Aus dem übergehenden Wasser scheidet sich das Bittermandelöl als eine schwere Oelschicht am Boden der Vorlage ab. Das Wasser selbst enthält eine gewisse Menge des Oels gelöst. Um es von der Cyanwasserstoffsäure zu befreien, vermischt man es mit Kalkhydrat und einer Lösung von Einfach-Chloreisen, schüttelt, und nimmt das Oel mit einer Pipette aus der Flüssigkeit.

Das Bittermandelöl entsteht noch bei vielen chemischen Processen; so bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und ameisensaurem Kalk: $[(C_{14}H_5O_3 . CaO) + C_2HO_3 . CaO = C_{14}H_6O_2 + 2(CaO . CO_2)]$, bei der Oxydation der Zimmtsäure, des Styrons oder des Benzoësäure-Alkohols mit Salpetersäure oder Bleihyperoxyd, bei der Behandlung von eiweissartigen Körpern mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie wahrscheinlich bei der trocknen Destillation verschiedener Stoffe.

Das Benzoylcyanid verwandelt sich durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascenti* in Benzoylwasserstoff. Dieser geht durch weitere Einwirkung in Hydrobenzoïn, $C_{28}H_{14}O_4$, über, welches farblose, bei 130° schmelzende Krystalle bildet. Durch Salpetersäure wird es in Benzoïn übergeführt.

Das reine Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,043 specif. Gewicht; es zeigt den bekannten Geruch der bitteren Mandeln, schmeckt brennend, ist aber nicht giftig (das rohe Bittermandelöl ist wegen seines Gehalts an Blausäure sehr giftig). Es siedet bei 180°, destillirt aber mit Wasserdämpfen leicht. Es löst sich in 30 Thln. Wasser und mischt sich mit Alkohol oder Aether in jedem Verhältniss.

Das Bittermandelöl vereinigt sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen. Schüttelt man Bittermandelöl mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali oder Natron, so erhält man einen Krystallbrei, der durch Umkrystallisation aus Weingeist rein erhalten wird. Die Zusammensetzung ist: $C_{14}H_6O_2 . NaO . 2SO_2 + 2HO$. Die entsprechende Ammoniakverbindung lässt sich nicht krystallisirt erhalten. Diese Verbindungen werden schon beim Kochen zersetzt, leichter auf Zusatz stärkerer Säuren oder Alkalien.

195. Das Bittermandelöl liefert durch Behandlung mit anderen Körpern eine zahlreiche Reihe von Producten, von welchen wir nur die wichtigsten anführen wollen.

An der Luft nimmt das Bittermandelöl allmälig Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoësäure; rascher geschieht dies durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure. Trocknes Chlorgas entzieht dem Bittermandelöl 1 Aeq. Wasserstoff, dessen Stelle von 1 Aeq. Chlor eingenommen wird, wodurch Benzoylchlorid, $C_{14}H_5O_2Cl$, entsteht.

Alkoholische Kalilösung giebt, mit Bittermandelöl erhitzt, benzoësaures Kali und Benzoë-Alkohol ($C_{14}H_8O_2$):

$$2\,(C_{14}H_6O_2) + KO . HO = KO . C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_8O_2.$$

Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Benzoësäure, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, verwandelt.

Durch Schwefelwasserstoff wird dem Bittermandelöl Sauerstoff entzogen, und durch eine äquivalente Menge von Schwefel ersetzt. Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von Bittermandelöl Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, so scheidet sich nach einiger Zeit Sulfobenzoylwasserstoff, $C_{14}H_6S_2$, als weisses, erdiges Pulver ab. Gleichzeitig entsteht aber auch ein ammoniakhaltiges Product in geringer Menge.

Durch rauchende Salpetersäure wird das Bittermandelöl in Nitrobenzoylwasserstoff:

$$C_{14}H_5(NO_4)O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4XO_2\\H\end{matrix}\right\},$$

verwandelt. Leichter erhält man diese Verbindung durch Auflösen von Bittermandelöl in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, und Ausfällen des Gelösten durch Zusatz von Wasser. Der anfangs ölartige, gelbliche Niederschlag verwandelt sich bald in Krystalle, die leicht schmelzen und unzersetzt destillirt werden können.

Destillirt man eine Mischung von Bittermandelöl und Phosphorchlorid, so entsteht Chlorbenzol, $C_{14}H_6Cl_2$, neben Phosphoroxychlorid:

$$C_{14}H_6O_2 + PCl_5 = C_{14}H_6Cl_2 + PO_2Cl_3.$$

Das Chlorbenzol ist mit dem zweifach gechlorten Toluol (382) identisch. In alkoholischer Lösung wird es durch salpetersaures Silberoxyd wieder in Bittermandelöl verwandelt. Durch Erwärmen mit essigsaurem Silberoxyd liefert es Essigsäurebenzoläther, $2\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$, der durch Kali in Bittermandelöl und Essigsäure zerlegt wird.

196. Das Bittermandelöl erleidet, wenn man es mit etwas Cyankalium vermischt stehen lässt, eine merkwürdige isomere Umwandlung, indem es sich in einen krystallinischen Körper verwandelt, welcher dieselbe procentische Zusammensetzung, aber ein doppelt so grosses Molekül als das Bittermandelöl besitzt und den Namen Benzoïn erhalten hat.

Das Benzoïn, $C_{28}H_{12}O_4$, erhält man am besten durch Auflösen des rohen (blausäurehaltigen) Bittermandelöls in alkoholischer Kalilösung, wobei nach kurzer Zeit Benzoïn in glänzenden, farblosen und geruchlosen Prismen auskrystallisirt. Das Benzoïn schmilzt bei 120° und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol aber leicht löslich. Bei der Behandlung mit Chlor oder mit Salpetersäure verliert es 2 Aeq. Wasserstoff und verwandelt sich in Benzil, $C_{28}H_{10}O_4$, welches in farblosen sechsseitigen Prismen krystallisirt, bei 92° schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirt. In alkoholischer Kalilösung löst sich das Benzil mit violettblauer Farbe auf, die bei dem Erhitzen wieder verschwindet, indem das Benzil in Benzilsäure übergeht:

$$C_{28}H_{10}O_4 + HO.KO = KO.C_{28}H_{11}O_5 \text{ (benzilsaures Kali).}$$

Die Benzilsäure, $HO.C_{28}H_{11}O_5$, welche aus dem Kalisalz durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden werden kann,

krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, schmilzt bei 120°, lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren.

Benzil geht bei der Behandlung mit Wasserstoff im *status nascens* (z. B. mit Zink und Salzsäure) wieder in Benzoïn über.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzil werden darin 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor ersetzt, und es entsteht Chlorbenzil, $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$:

$$C_{28}H_{10}O_4 + PCl_5 = C_{28}H_{10}O_2Cl_2 + PO_2Cl_3.$$

Dieses bildet farblose, durchsichtige, bei 71° schmelzende Krystalle; es ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich. Durch alkoholische Kalilösung, welche nicht im Ueberschuss anzuwenden ist, verwandelt es sich in benzoësaures Kali und Bittermandelöl:

$$C_{28}H_{10}O_2Cl_2 + 3(KO.HO) = C_{14}H_5KO_4 + C_{14}H_6O_2 + 2KCl + 2HO.$$

Benzoylchlorid: $C_{14}H_5O_2 . Cl$.

197. Das Benzoylchlorid (Chlorbenzoyl) kann durch Einleiten von trocknem Chlorgas in Bittermandelöl, womit man fortfährt, so lange sich noch Chlorwasserstoffgas entwickelt, dargestellt werden. Viel leichter erhält man dasselbe aber aus Benzoësäurehydrat und Fünffach-Chlorphosphor:

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = C_{14}H_5O_2Cl + PCl_3O_2 + HCl.$$

Man vermengt beide Körper zu gleichen Aequivalenten in einer Retorte und erwärmt gelinde, worauf bald eine lebhafte Einwirkung stattfindet, wobei Chlorwasserstoffsäure entweicht. Man destillirt hierauf, sammelt das anfangs übergehende Phosphoroxychlorid für sich auf, und wechselt die Vorlage, sobald der Siedepunkt auf 196° gestiegen ist. Es destillirt dabei reines Benzoylchlorid über.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,196 specif. Gewicht, besitzt einen heftig angreifenden Geruch und siedet bei 196°. In Wasser sinkt es unter, zersetzt sich aber damit allmälig in Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_{14}H_5O_2Cl + 2HO = C_{14}H_6O_4 + HCl.$$

Durch Alkalien wird diese Zersetzung augenblicklich bewirkt.

Bei dem Zusammenkommen von Benzoylchlorid mit den Verbindungen der Alkalimetalle (oder anderer Metalle) findet meistens eine doppelte Zersetzung statt; indem das Chlor mit dem Metall in Verbindung tritt, wird es durch den anderen Bestandtheil der Metallverbindung vertreten. Wir haben schon früher beschrieben, dass man aus Benzoylchlorid und benzoë-

sauren Alkalien wasserfreie Benzoësäure erhält; essigsaure Salze geben damit Benzoë-Essigsäure u. s. w.

Auch mit den Haloïdsalzen findet dieselbe Zersetzung statt; Benzoylchlorid und Bromkalium geben Benzoylbromid und Chlorkalium:

$$C_{14}H_5O_2Cl + KBr = C_{14}H_5O_2Br + KCl.$$

In ähnlicher Weise erhält man das Benzoyljodid, Benzoylcyanid, und andere Benzoylverbindungen.

Das Benzoylbromid, $C_{14}H_5O_2Br$, bildet weiche Krystallblätter, die leicht zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Es kann auch aus Bittermandelöl und Brom dargestellt werden.

Das Benzoyljodid, $C_{14}H_5O_2J$, ist gleichfalls krystallinisch, leicht schmelzbar. In reinem Zustande farblos, doch leicht zersetzbar.

Das Benzoylcyanid, $C_{14}H_5O_2Cy$, bildet farblose Krystalle; es schmilzt bei 31° und siedet bei 206°.

198. Das Benzoylchlorid wird beim längeren Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 200° in zugeschmolzenen Röhren weiter verändert; neben Phosphoroxychlorid entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, die nicht unzersetzt flüchtig ist, von der Formel $C_{14}H_5Cl_3$. Ihre Bildung erklärt die Gleichung:

$$C_{14}H_5O_2Cl + PCl_5 = C_{14}H_5Cl_3 + PO_2Cl_3.$$

Durch Wasser oder Kalilauge wird sie bei gelindem Erwärmen nicht verändert. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° liefert sie wieder Benzoësäure.

Diese Verbindung steht zu der Benzoësäure in demselben Verhältniss, wie das Chloroform zur Ameisensäure; ihre rationelle Formel kann durch $C_{14}\overset{III}{H_5}\}Cl_3$ oder $C_{14}\overset{I}{H_5}Cl_2\}Cl$ ausgedrückt werden. Sie ist mit dem dreifach gechlorten Toluol identisch.

---

Salylsäure: $HO . C_{14}H_5O_3$ oder $\overset{C_{14}H_5O_2}{H}\}O_2$.

199. Diese der Benzoësäure isomere Säure lässt sich sowohl aus der Salicylsäure, als auch aus der Benzoësäure, nach einem ziemlich umständlichen Verfahren gewinnen.

Das durch Destillation von salicylsaurem Natron und Phosphorchlorid erhaltene Salicylchlorid (224) zerlegt sich beim Kochen mit Wasser in Chlorsalylsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_{14}H_4O_2Cl_2 + 2HO = C_{14}H_5ClO_4 + HCl.$$

Die Chlorsalylsäure, $C_{14}H_5ClO_4$, bildet farblose, bei 130° schmelzbare Nadeln, die unzersetzt sublimirbar sind. In kochendem Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Von der isomeren Chlorbenzoësäure (189) unterscheidet sie sich durch den Schmelzpunkt und die Eigenschaften der Salze. Durch Schmelzen mit Kali wird sie in Salicylsäure übergeführt. Wird sie mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, so wird das Chlor durch Wasserstoff vertreten und man erhält Salylsäure.

Diese ist weiss, krystallinisch, bildet aber nicht wie die Benzoësäure breite Blätter, sondern kleine Flocken. Sie schmilzt bei 119° und sublimirt unzersetzt. In kaltem Wasser ist sie löslicher als die Benzoësäure (in 237 Thln. bei 0°). Aus der Lösung in kochendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten zuerst milchig ab. Das Kalksalz, $CaO \cdot C_{14}H_5O_3 + 3$ aq., krystallisirt in unansehnlichen Warzen. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie aber Benzol wie die Benzoësäure.

---

Toluylsäure: $HO \cdot C_{16}H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

200. Diese der Benzoësäure homologe Säure hat man durch Oxydation des Cymols (ein Bestandtheil des römischen Kümmelöls) mit Salpetersäure dargestellt. Das Cymol, $C_{20}H_{14}$, verwandelt sich hierbei unter Aufnahme von Sauerstoff in Toluylsäure und Oxalsäure:

$$C_{20}H_{14} + 16O = C_4H_2O_8 + C_{16}H_8O_4 + 4HO.$$

Die Toluylsäure krystallisirt in feinen weissen Nadeln. Kochendes Wasser, Alkohol und Aether lösen sie reichlich. Sie schmilzt beim Erwärmen über 100° und sublimirt unzersetzt. Kochende Salpetersäure verwandelt sie in Nitrotoluylsäure: $C_{16}H_7XO_4$.

Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk geht Toluol, $C_{14}H_8$, (382), über:

$$C_{16}H_8O_4 + 2CaO = C_{14}H_8 + 2(CaO \cdot CO_2).$$

Das Toluol ist dem Benzol homolog und die Wasserstoffverbindung des Radicals Benzyl, $C_{14}H_7$.

Der Aldehyd der Toluylsäure (Toluylwasserstoff), $C_{16}H_8O_2$, wird durch Destillation eines Gemenges von toluylsaurem und

ameisensaurem Kalk als ein bei 204° siedendes Oel erhalten, das dem Bittermandelöl sich analog verhält.

Auch aus Cyanbenzyl, $C_{16}H_7N$ (Cyanwasserstoffverbindung des Benzyl-Alkohols), hat man durch Kochen mit Kali eine Säure von derselben Zusammensetzung erhalten; dieselbe Säure, welche man Alphatoluylsäure genannt hat, entsteht bei der Zersetzung der Vulpinsäure durch kochendes Barytwasser.

Die Alphatoluylsäure, $C_{16}H_8O_4$, krystallisirt in farblosen Blättern, schmilzt schon bei 76,5° und siedet bei 265°. Ihr specif. Gewicht ist 1,0778 bei 83°. Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln liefert sie Bittermandelöl.

---

Cuminsäure: $HO \cdot C_{20}H_{11}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

201. Das Radical Cumyl, $C_{20}H_{11}O_2$, kommt in der Natur in Verbindung mit Wasserstoff als Cumylwasserstoff oder Cuminol, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}$, in dem Römisch-Kümmelöl (von *Cuminum Cyminum*), sowie in dem Oel des Wasserschierlingsamens (*Cicuta virosa*) vor, woraus man die übrigen Verbindungen des Radicals gewinnt; nämlich:

Cuminsäure . . . . . $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Wasserfreie Cuminsäure . . $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{20}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}O_2$

Cumylchlorür . . . . . $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$

Das Cuminol wird aus dem Römisch-Kümmelöl durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, womit es eine krystallisirbare Verbindung bildet, abgeschieden und daraus durch Destillation mit kohlensaurem Natron für sich gewonnen. Es ist eine farblose, bei 236° siedende ölartige Flüssigkeit. Durch den Sauerstoff der Luft, schneller durch Chromsäure, oder Salpetersäure, oder schmelzendes Kalihydrat, wird es in Cuminsäure verwandelt.

Mit alkoholischer Lösung von Kalihydrat erwärmt, erhält man cuminsaures Kali und Cuminalkohol, $C_{20}H_{14}O_2$:

$$C_{20}H_{12}O_2 + KO \cdot HO = KO \cdot C_{20}H_{11}O_3 + C_{20}H_{14}O_2.$$

Die Cuminsäure bildet farblose Nadeln oder Blättchen, die bei etwa 113° schmelzen und bei 290,5° unzersetzt sieden. In Alkohol, Aether und kochendem Wasser ist die Säure leicht löslich.

Mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht aus ihr Cumylchlorid, eine farblose, bei 267° siedende Flüssigkeit, welche mit cuminsaurem Natron wasserfreie Cuminsäure bildet. Letztere ist eine ölige Flüssigkeit, welche mit der Zeit sich in glänzende, rhombische Krystalle verwandelt.

Bei der Destillation mit Kalk liefert die Cuminsäure das dem Benzol homologe Cumol, $C_{18}H_{12}$.

Homocuminsäure: $HO \cdot C_{22}H_{13}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{22}H_{13}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$.

202. Die Säure, welche der Alphatoluylsäure homolog ist, entsteht auf eine ganz analoge Weise wie diese: das durch Behandlung von Cuminalkohol (383) mit Salzsäure dargestellte Cuminylchlorür wird durch Einwirkung von Cyankalium zunächst in Cymylcyanür, $C_2N \cdot C_{20}H_{13}$, verwandelt, welches bei dem Kochen mit Kalilauge in Homocuminsäure und Ammoniak sich umsetzt.

Die Homocuminsäure bildet farblose, bei 52° schmelzende Nadeln, die der Alphatoluylsäure in vieler Beziehung ähnlich sind.

---

Zimmtsäure: $HO \cdot C_{18}H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$.

203. Die Zimmtsäure ist der Benzoësäure nahe verwandt; sie gleicht ihr in vielen Beziehungen und wird durch Oxydation in sie verwandelt. Die Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale nimmt in ihr das Radical Cinnamyl, $C_{18}H_7O_2$, an. Die Zimmtsäure findet sich in altem Zimmtöl, Perubalsam und Tolubalsam, in einzelnen Sorten von Benzoë, sowie in dem Storax. Man stellt sie am besten aus dem Storax dar, indem man denselben mit kohlensaurem Natron kocht, die Lösung filtrirt und durch Salzsäure das gelöste zimmtsaure Natron zersetzt. Die gefällte Zimmtsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Zimmtsäure krystallisirt in rhombischen Prismen des monoklinometrischen Systems; sie schmilzt bei 137° und kocht bei 290°, wo-

bei sie indessen eine Zersetzung zu erleiden anfängt. In niederer Temperatur kann man sie aber unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, aber leichter in kochendem, sowie besonders in Alkohol.

Die zimmtsauren Salze, $MO.C_{18}H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$, reagiren neutral, die mit alkalischer Basis sind leicht löslich, die mit alkalischen Erden schwer löslich und die übrigen unlöslich.

Mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erwärmt, liefert die Zimmtsäure Bittermandelöl, durch welche Reaction diese Säure am leichtesten von der ihr sehr ähnlichen Benzoësäure unterschieden werden kann. In concentrirter Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure ist, löst sich die Zimmtsäure leicht unter Entwickelung von Wärme auf, und bei dem Erkalten scheidet sich Nitrozimmtsäure, $HO.C_{18}H_6XO_3$, in weissen feinen Krystallen aus. Diese sind sehr schwierig in kochendem Wasser löslich und lösen sich auch in Alkohol viel weniger (in 327 Thln. nämlich) als die ihr sonst ähnliche Nitrobenzoësäure. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zuletzt in Nitrobenzoësäure übergeführt.

Schmelzendes Kalihydrat liefert damit unter Wasserstoffentwickelung benzoësaures und essigsaures Kali:
$C_{18}H_8O_4 + 2(KO.HO) = KO.C_{14}H_5O_3 + KO.C_4H_3O_3 + 2H$.
Die Zimmtsäure verhält sich daher wie die Säuren der Oelsäure-Reihe und man kann das Radical Cinnamyl aus Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, durch Substitution von Wasserstoff durch $C_4H_3$ ableiten.

Man hat in der That durch Behandlung von Benzoylwasserstoff mit Acetylchlorid bei 130° Zimmtsäure erhalten:

$$C_{14}H_6O_2 + C_4H_3O_2Cl = C_{18}H_8O_4 + HCl.$$

Ebenso entsteht sie durch Einwirkung von Chloraceten (144) auf Benzoësäure.

Wasserfreie Zimmtsäure: $C_{18}H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{18}H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$.

204. Die wasserfreie Zimmtsäure (Zimmtsäure-Anhydrid) wird, genau wie wasserfreie Benzoësäure, aus zimmtsaurem Kali durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid erhalten. Es ist eine weisse krystallinische, in kaltem Alkohol fast unlösliche Masse, die bei 127° schmilzt.

Auch die wasserfreie Nitrozimmtsäure, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_6XO_2\\C_{18}H_6XO_2\end{matrix}\right\}O_2$

sowie Zimmt-Essigsäure, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$

und Zimmt-Benzoësäure, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$,

hat man dargestellt.

Zimmtöl (Cinnamylwasserstoff): $C_{18}H_8O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}$

205. Der Aldehyd der Zimmtsäure bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls. Es bildet sich bei der Oxydation des Styrons (Alkohols der Zimmtsäure) durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Platinschwarz, sowie beim Erhitzen einer Mischung von Benzoylwasserstoff und Aldehyd mit Salzsäure.

Man gewinnt den Cinnamylwasserstoff aus dem Zimmtöl durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali, wobei sich Krystalle bilden, die man durch Abwaschen mit Alkohol von beigemengten Oelen trennt. Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus den Krystallen reinen Cinnamylwasserstoff ab. Er ist eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, worin er zu Boden sinkt, vom Geruch nach Zimmt. An der Luft oxydirt er sich allmälig zu Zimmtsäure.

Der Cinnamylwasserstoff vereinigt sich, wie die meisten Aldehyde, mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen. Ausserdem aber bildet er auch mit Salpetersäure eine krystallinische Verbindung, $C_{18}H_8O_2 . HO . NO_5$, die man durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu Zimmtöl in farblosen Prismen erhält. Wasser zerlegt dieselbe, indem sich unveränderter Cinnamylwasserstoff in ölartigen Tropfen abscheidet.

Ausser den erwähnten Cinnamylverbindungen hat man auch das Cinnamylchlorid, $C_{18}H_7O_2Cl$, dargestellt.

Cinnamol (Styrol): $C_{16}H_8$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7\\H\end{matrix}\right\}$

206. Das Cinnamol entsteht bei der Destillation von Zimmtsäure mit überschüssigem Baryt, oder auch beim Erhitzen des zimmtsauren Kupferoxyds: $C_{18}H_8O_4 = C_{16}H_8 + 2CO_2$. Man findet es fertig gebildet im flüssigen Storax, woraus es leicht durch Destillation mit Wasser gewonnen wird.

Es ist eine farblose, dünnflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht, die bei 145° siedet. In Wasser ist es unlöslich, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei jeder Destillation bleibt in der Retorte ein Theil zurück, der eine zähe, beim Erkalten fast fest und glasartig werdende, stark lichtbrechende Masse bildet. Dies ist das Metastyrol, welches sich selbst bildet, wenn Styrol in zugeschmolzenen Gläsern einige Zeit auf 100° erwärmt wird. Es ist eine isomere (wahrscheinlich polymere) Modification des Styrols. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt es und destillirt endlich über, wobei es wieder in Styrol verwandelt wird.

Das Cinnamol liefert mit Chlor und Brom Substitutionsproducte, sowie auch mit Salpetersäure Nitrocinnamol (Nitrostyrol), $C_{16}H_7X$. Letzteres krystallisirt in rhombischen Prismen, die leicht schmelzen und unzersetzt sich verflüchtigen; es schmeckt brennend-süsslich und riecht zimmtartig.

207. Im Anschluss an die aromatischen Säuren führen wir eine Anzahl von Verbindungen auf, welche in naher Beziehung zu ihnen stehen. Wie erwähnt lässt sich das Radical Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, als gepaart aus Carbonyl, $C_2O_2$, und Phenyl, $C_{12}H_5$, betrachten und bei manchen Zersetzungen der Benzoylverbindungen spaltet es sich in der Weise, dass Phenyl- und Carbonylverbindungen getrennt von einander auftreten. Dies geschieht z. B. bei dem Erhitzen der Benzoësäure mit Kalk, wobei kohlensaurer Kalk hinterbleibt, während Benzol (Phenylwasserstoff) sich verflüchtigt:

$$C_{12}H_5 \cdot C_2O_2\}O_2 + 2\,CaO = \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\} + \begin{matrix} C_2O_2 \\ 2\,Ca \end{matrix}\}O_4.$$

Wir werden daher die Verbindungen des Radicals Phenyl und dessen Homologen hier beschreiben.

## Verbindungen des Radicals Phenyl.

208. Die bei der Zersetzung der Benzoësäure auftretenden Verbindungen des Radicals Phenyl sind das Benzon, das Benzol und das Benzophenid oder benzoësaure Phenyloxyd. Wir werden im Zusammenhange damit auch die übrigen Verbindungen des Phenyls mit Sauerstoff und Chlor beschreiben.

Benzon: $C_{26}H_{10}O_2$ oder $\begin{matrix} C_{14}H_5 & O_2 \\ C_{12}H_5 & \end{matrix}\}$

209. Bei der trocknen Destillation verhält sich der ben-

zoësaure Kalk in der nämlichen Weise, wie der essigsaure Kalk. Er liefert einen Rückstand von kohlensaurem Kalk und ein Destillat, welches hauptsächlich aus Benzon (auch Benzophenon genannt) besteht, gleichzeitig aber stets etwas Benzol und Naphtalin, oder einen diesem ähnlichen Körper enthält. Das Benzon krystallisirt in geraden Prismen mit rhombischer Basis, die bei 46° schmelzen und bei 315° ohne Zersetzung sieden. Nimmt man $C_{14}H_5O_2$ als Radical der Benzoësäure an, so enthält das Benzon (Keton der Benzoësäure) dasselbe in Verbindung mit dem Radical Phenyl, $C_{12}H_5$. Durch Erhitzen mit Kalikalk zerfällt das Benzon in benzoësaures Kali und Benzol nach der Gleichung:

$$C_{26}H_{10}O_2 + HO.KO = KO.C_{14}H_5O_3 + C_{12}H_6.$$

Durch rauchende Salpetersäure wird es in Binitrobenzon, $C_{26}H_8X_2O_2$, verwandelt.

Benzophenid: $C_{26}H_{10}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\ O_2\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2$.

210. Das Benzophenid, welches die Radicale Benzoyl und Phenyl in Verbindung mit Sauerstoff enthält, und daher benzoësaures Phenyloxyd genannt werden kann, wurde zuerst bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds erhalten. Man kann es aber auch durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Phenylsäure, $C_{12}H_6O_2$, darstellen.

Erhitzt man benzoësaures Kupferoxyd auf 220°, so entweicht Kohlensäure und es destillirt eine ölartige Flüssigkeit über, die bald krystallinisch erstarrt. Das Destillat wird durch Kalilauge von beigemengter Benzoësäure befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Benzophenid (früher Benzoëoxyd genannt) erhalten. Es krystallisirt in farblosen monoklinometrischen Prismen, die bei 78° schmelzen, und unzersetzt flüchtig sind. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in benzoësaures und phenylsaures Kali zerlegt:

$$C_{26}H_{10}O_4 + 2KO = KO.C_{14}H_5O_3 + KO.C_{12}H_5O.$$

Chlor oder Brom substituiren in dem Benzophenid 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff.

Benzol (Phenylwasserstoff): $C_{12}H_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\}$

211. Erhitzt man Benzoësäure mit ihrem dreifachen Gewicht Kalkhydrat, so destillirt das Benzol (Benzin) als eine farblose Flüssigkeit über, welche bei 0° fest wird und bei 80°

siedet. Ihr specif. Gewicht ist 0,85. Das Benzol findet sich auch unter den Producten der bei schwacher Glühhitze bewirkten Zersetzung der Fette und der Steinkohlen. Der Wasserstoff des Benzols lässt sich zum Theil durch andere Stoffe vertreten; bei der Behandlung mit Chlor werden 3 Aeq. Wasserstoff in dem Benzol durch 3 Aeq. Chlor vertreten, wobei die gebildete Chlorwasserstoffsäure sich zu Anfang mit dem Trichlorbenzol vereinigt, welche Verbindung, $C_{12}H_3Cl_3 + 3HCl$, in farblosen Krystallen anschiesst. Bei dem Erhitzen mit Kalk zersetzt sich diese Verbindung in Chlorwasserstoffsäure und Trichlorbenzol, $C_{12}H_3Cl_3$, welches eine ölartige Flüssigkeit darstellt, die bei 210° siedet. Mit Brom liefert es Brombenzol (216).

Mit Salpetersäure erwärmt, verwandelt sich das Benzol unter lebhafter Wärmeentwickelung in Nitrobenzol, $C_{12}H_5NO_4$, das als eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch sich abscheidet. Das Nitrobenzol ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Es erstarrt bei — 3° zu Krystallnadeln und siedet bei 213° unzersetzt. Das Nitrobenzol wird jetzt in Parfümerien häufig statt des Bittermandelöls angewendet und dazu aus Steinkohlentheeröl gewonnen. Durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Benzol in Binitrobenzol, $C_{12}H_4X_2$, übergeführt, dessen glänzende nadelförmige Krystalle bei 100° schmelzen. Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sich das Benzol zu Sulfobenzol, $C_{24}H_{10}S_2O_4$, welches in grossen farblosen Krystallen erhalten wird, die bei 115° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sieden. Gleichzeitig bildet sich Sulfophenylsäure, $C_{12}H_6S_2O_6$ (292).

Phenylsäure: $C_{12}H_6O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

212. Diese schwache Säure, welche in vielen Beziehungen sich den „Alkoholen" nähert, wird Phenylsäure, Carbolsäure oder Phenyloxydhydrat genannt. Man hat sie im Bibergeil, sowie im Harn verschiedener Thiere in kleiner Menge gefunden. In grösserer Quantität gewinnt man sie bei der trocknen Destillation der Salicylsäure mit Baryt, aus dem Steinkohlentheeröl, sowie überhaupt bei der Zersetzung vieler Stoffe in der Glühhitze.

Man stellt jetzt die Säure im Grossen aus dem Steinkohlentheer dar und bringt sie unter dem Namen Kreosot in den

Handel. Man sammelt die zwischen 150° und 200° übergehenden Theile des Steinkohlentheeröls für sich, versetzt sie mit concentrirter Kalilauge, worin die Carbolsäure sich löst, und scheidet durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung die Carbolsäure ab, welche man durch Destillation über Chlorcalcium wasserfrei erhält.

Die Phenylsäure krystallisirt in farblosen langen Nadeln, die bei 35° schmelzen und bei 188° sieden. Ihr specif. Gewicht ist 1,080 bei 0°. Eine selbst sehr geringe Menge von Wasser bewirkt, dass die Phenylsäure auch bei 0° noch nicht krystallisirt. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch (wie Kreosot) und greift die Haut an. Sie ist sehr giftig, sowohl für Thiere wie für Pflanzen. Ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspan wird durch sie schön blau gefärbt, wenn man im Sonnenlicht ihn trocknet. In Wasser ist sie schwer löslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Die Phenylsäure vereinigt sich mit den Basen zu krystallisirbaren Salzen, deren allgemeine Formel $MO \cdot C_{12}H_5O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\M\end{matrix}\right\}O_2$ ist. Bringt man Kalium zu Phenylsäure, so verwandelt sich diese unter Entwickelung von Wasserstoff in eine Krystallmasse von phenylsaurem Kali. Die Krystalle zerfliessen an der Luft und lösen sich auch in Weingeist und Aether leicht auf. Die Phenylsäure färbt schwefelsaures Eisenoxyd in verdünnter Lösung violett. Aus den phenylsauren Salzen wird schon durch Kohlensäure die Phenylsäure abgeschieden.

Durch Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure werden in der Phenylsäure 1, 2, 3, oder selbst 5 Aeq. Wasserstoff substituirt. Die dadurch entstehenden Substitutionsproducte sind stärkere Säuren als die Phenylsäure; sie sind sämmtlich krystallisirbar und schmelzen meistens weniger leicht als die Phenylsäure.

Man kennt folgende dieser Substitutionsproducte näher:

Bichlorphenylsäure . . . . $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_3Cl_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Trichlorphenylsäure . . . $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Pentachlorphenylsäure . . $\left.\begin{matrix}C_{12}H\\Cl_5\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}Cl_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Bromphenylsäure . . . . . $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\Br\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4Br\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Bibromphenylsäure . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_3Br_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Tribromphenylsäure . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Br_3\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_2Br_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Nitrophenylsäure . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4X\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Binitrophenylsäure . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_3X_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Trinitrophenylsäure . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_2X_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Wir wollen von diesen Säuren nur zwei Nitroverbindungen näher beschreiben.

Nitrophenylsäure: $HO . C_{12}H_4XO$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4X\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

213. Man erhält sie bei der Destillation von Phenylsäure mit sehr verdünnter Salpetersäure im Destillat in ölartigen Tropfen, welche in der Vorlage krystallinisch erstarren. Die hellgelben Krystalle schmelzen bei 45° und sieden bei 214°. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem Wasser, Alkohol oder Aether. Ihre Salze sind scharlachroth oder orangefarben. In dem Rückstand der Destillation ist eine isomere Säure, Isonitrophenylsäure, enthalten, welche mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure:

$HO . C_{12}H_2X_3O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_2X_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

214. Bei gelinder Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich die Carbolsäure zuerst in Nitrophenylsäure und Binitrophenylsäure, welche bei fortgesetzter Behandlung mit Salpetersäure zuletzt in Trinitrophenylsäure übergeht. Diese Säure ist ausserdem ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct organischer Stoffe mit Salpetersäure, und entsteht auch aus Salicin, Salicylsäure, Indigo, Seide und vielen Harzen, z. B. Aloë, Benzoëharz und Perubalsam.

Hat man diese Stoffe mit starker Salpetersäure erwärmt und zuletzt gelöst, so krystallisirt bei dem Erkalten die Säure in hellgelben glänzenden Blättern, die beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem,

und löst sich auch in Weingeist und Aether leicht auf. Sie schmeckt sehr bitter und röthet Lackmus. Mit den Basen vereinigt sie sich zu neutral reagirenden Salzen, welche meist gelb oder roth gefärbt sind und beim Erhitzen explodiren.

Die Pikrinsäure löst sich reichlich in kochendem Benzol; beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine Verbindung $C_{12}H_6 + C_{12}H_3X_3O_2$ in hellgelben Krystallen ab, die an der Luft augenblicklich zerfallen.

Das pikrinsaure Kali, $KO . C_{12}H_2X_3O$, krystallisirt in gelben vierseitigen Nadeln, welche bei jedesmaligem Erhitzen ohne Gewichtsveränderung sich morgenroth färben. Beim Erhitzen, oder durch den Schlag des Hammers, verpufft es wie Schiesspulver. In kaltem Wasser ist es äusserst schwer löslich.

Das pikrinsaure Silberoxyd erhält man durch doppelte Zersetzung in schön gelben Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Die Pikrinsäure wird zum Färben von Seide angewendet.

### Phenylchlorid: $C_{12}H_5Cl$.

215. Die Phenylsäure verwandelt sich bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor in Phenylchlorid; es bildet sich hierbei zugleich Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoffsäure, sowie weitere Zersetzungsproducte. Bei der Destillation geht das Phenylchlorid als ein farbloses, bei 136° siedendes schweres Oel über. Es gleicht im Geruch dem Bittermandelöl.

### Phenylbromid (Monobrombenzol): $C_{12}H_5Br$.

216. Benzol und Brom bilden, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, Phenylbromid und Bromwasserstoffsäure. Dieselbe Verbindung wird durch Destillation von Phenylsäure mit Phosphorbromid erhalten und stellt ein farbloses Oel dar, welches bei 153° siedet. Kalihydrat, sowie Silbersalze, sind ohne Einwirkung darauf. Wird es in ätherischer Lösung mit Natrium zusammengebracht, so entsteht Bromnatrium und Phenyl, $C_{12}H_5$, welches letztere beim Verdunsten der ätherischen Lösung in farblosen, blättrigen, bei 70° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Es siedet unzersetzt bei 245°. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure geht es in Nitrophenyl, $C_{12}H_4NO_4$, über, das in farblosen Nadeln krystallisirt und wie das Phenyl in Wasser unlöslich ist.

Phenylcyanid (Benzonitril): $C_{14}H_5N$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_2N\end{matrix}\right\}$

217. Man erhält dasselbe bei der trocknen Destillation des benzoësauren Ammoniaks ($C_{14}H_6O_4 + NH_3 = C_{14}H_5N + 4HO$), oder auch der Hippursäure. Es ist ein farbloses Oel, das ähnlich wie Bittermandelöl riecht und bei 191° siedet. Sein specif. Gewicht ist 1,007 bei 15°. Es löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Kochende Alkalien oder Säuren zerlegen es in Benzoësäure und Ammoniak. Mit Schwefelwasserstoff vereinigt es sich zu Sulfobenzamid, $C_{14}H_5N + 2HS = C_{14}H_7NS_2$, welches in schwefelgelben Nadeln krystallisirt. Man kann letzteres als Benzamid betrachten, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sind. Durch rauchende Salpetersäure wird das Benzonitril in Nitrobenzonitril, $C_{14}H_4XN$, verwandelt, welches in farblosen Krystallen anschiesst.

---

Cresylsäure: $C_{14}H_8O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

218. Das aus Steinkohlentheer gewonnene Kreosot enthält, neben Phenylsäure, einen dieser sehr ähnlichen homologen Körper, den man als Cresylsäure oder Cresylhydrat bezeichnet hat. Zur Darstellung verwendet man den zwischen 200° und 220° überdestillirenden Theil des rohen Kreosots, und sammelt bei wiederholten Rectificationen das zwischen 202° und 204° Uebergehende. Die reine Cresylsäure siedet bei 203° und gleicht der Phenylsäure in ihren Eigenschaften. Sie giebt mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure; mit Salpetersäure behandelt liefert sie drei verschiedene Nitroproducte, von denen die Trinitrocresylsäure, $C_{14}H_5X_3O_2$, allein krystallisirt. Mit Kali und Ammoniak bildet letztere gelbe, leicht lösliche, krystallisirbare Salze.

Die Cresylsäure ist mit Anisol (233) und Benzylalkohol (380) isomer.

Als Homologe der Phenylsäure und Cresylsäure lassen sich das durch Destillation von Phloretinsäure mit Kalk erhaltene Phlorol, $C_{16}H_{10}O_2$, und das in dem Thymianöl enthaltene Thymol ($C_{20}H_{14}O_2$) betrachten.

---

*Mehrbasische Säuren.*

219. Wie früher angegeben, enthalten die mehrbasischen Säuren in einem Molekül mehrere Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Die ältere Theorie nimmt in ihrem Molekül 2, 3, 4 . . , Aequivalente Wasser an, welches durch Metalloxyde ersetzt werden kann. Die Typentheorie leitet ihre Formeln von den Grundformen

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8 \ldots\ldots$$

ab, worin die eine Hälfte des typischen Wasserstoffs durch Metalle vertretbar ist, während an der Stelle der anderen Hälfte des typischen Wasserstoffs ein zweiatomiges, dreiatomiges oder vieratomiges Radical enthalten ist.

Unter den mehrbasischen Säuren sind besonders die zweibasischen und dreibasischen Säuren zahlreich vertreten und mit Sicherheit nachgewiesen, während die vierbasischen oder gar fünfbasischen Säuren jedenfalls viel seltener sind.

Bei den Cyanverbindungen haben wir schon in der Ferrocyanwasserstoffsäure und Nitroferrocyanwasserstoffsäure zweibasische Säuren (die jedoch sauerstofffrei, daher von den hier zu betrachtenden Säuren verschieden constituirt sind), in der Cyanursäure, Ferridcyanwasserstoffsäure und Kobaltidcyanwasserstoffsäure dreibasische Säuren beschrieben.

Während die einbasischen Säuren mit sauerstoffhaltigem Radical meistens 4 Aeq. Sauerstoff enthalten, finden wir in den stärkeren zweibasischen Säuren wenigstens 8 Aeq. und in den stärkeren dreibasischen Säuren wenigstens 12 Aeq. Sauerstoff.

Die zweibasischen Säuren enthalten jedoch zuweilen (im Hydratzustand oder in den Salzen) nur 6 Aeq. Sauerstoff; in diesem Falle sind es entweder nur schwache Säuren, wie die Kohlensäure ($C_2M_2O_6$), oder es wird nur ein Atom Wasserstoff mit Leichtigkeit durch Metalle vertreten, während das zweite Atom des typischen Wasserstoffs schwierig gegen Metalle auszuwechseln ist. Dieses zweite Atom Wasserstoff lässt sich dagegen durch einatomige Säureradicale oder Alkoholradicale ersetzen, ohne dass die Verbindung die Fähigkeit, sich mit Basen zu vereinigen, verliert. Die beiden Atome typischen Wasserstoffs sind daher in diesen Säuren nicht gleichwerthig.

Die Säuren mit 8 Aeq. Sauerstoff sind in der Regel entschiedene zweibasische Säuren, in welchen 2 Aeq. Wasserstoff leicht, beim Zusammenkommen mit Metalloxyden, gegen Metalle ausgetauscht werden. Die Säuren mit 10 Aeq. Sauerstoff enthalten oft 3 Aeq. typischen Wasserstoff, von denen jedoch nur zwei leicht gegen Metalle ausgetauscht werden. In den Säuren mit 12 Aeq. Sauerstoff sind zuweilen 4 Aeq. typischer Wasserstoff enthalten, wovon nur 2 Aeq. leicht durch Metalle ersetzt werden. Der übrige, durch Metalle nicht leicht ersetzbare typische Wasserstoff lässt sich indessen auch unter gewissen Umständen durch Metalle vertreten, sowie auch durch Säureradicale oder Alkoholradicale.

220. Die Radicale der zweibasischen Säuren lassen sich, wie die der einbasischen Säuren, in viele andere Verbindungen unverändert überführen; die zweiatomige Natur derselben bedingt jedoch gewisse Unterschiede.

Die Anhydride der zweibasischen Säuren enthalten nur 1 Atom Säureradical, also dieselbe Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten wie das Säureradical, während bei den einbasischen Säuren das Anhydrid 2 Atome Säureradical enthält.

Man hat z. B.

| Essigsäure | Essigsäureanhydrid |
|---|---|
| $C_4 H_3 O_2 \atop H \Big\} O_2$ | $C_4 H_3 O_2 \atop C_4 H_3 O_2 \Big\} O_2$ |
| **Bernsteinsäure** | **Bernsteinsäureanhydrid** |
| $C_8 H_4 O_4 \atop H_2 \Big\} O_4$ | $C_8 H_4 O_4 \Big\} O_2$ |

Sie bilden ferner zwei verschiedene Chloride, Bromide, Jodide, Amide u. s. w. So kennt man z. B.

| Sulfobenzoylbichlorid | Typus | Sulfobenzoylchlorid | Typus |
|---|---|---|---|
| $C_{14} H_4 S_2 O_6 \atop Cl_2 \Big\}$ | $H_2 \atop H_2 \Big\}$ | $C_{14} H_4 S_2 O_6 \atop H \atop Cl \Big\} O_2$ | $H \atop H \atop H \atop H \Big\} O_2$ |
| **Sulfobenzamid** | **Typus** | **Sulfobenzaminsäure** | **Typus** |
| $C_{14} H_4 S_2 O_6 \atop H_4 \Big\} N_2$ | $H_2 \atop H_2 \atop H_2 \Big\} N_2$ | $H \atop C_{14} H_4 S_2 O_6 \atop H_2 \Big\} O_2 \atop N$ | $H \atop H \atop H \atop H \Big\} O_2 \atop N$ |

Von den zweibasischen Säureradicalen leiten sich dagegen

keine den Ketonen und Aldehyden der einbasischen Säuren entsprechenden Verbindungen ab. Gechlorte Säuren oder Nitrosäuren sind bei ihnen weniger bekannt.

Die Verbindungen der Radicale dreibasischer Säuren sind (ausgenommen die Säuren selbst, ihre Salze und einige Amidverbindungen) sehr wenig untersucht.

### Säurehydrate mit 6 Aeq. Sauerstoff.

221. Die hier anzuführenden Säuren werden von vielen Chemikern zu den einbasischen Säuren gerechnet, weil in ihnen nur 1 Aeq. Wasserstoff durch Metalle leicht vertreten wird, während man ein zweites Aequivalent Wasserstoff nur schwierig durch Metalle ersetzen kann. Es gehören hauptsächlich zwei homologe Reihen, die Salicylsäure-Reihe und die Reihe der Milchsäure, dahin.

### Salicylsäure und deren Homologe: $C_{2n}H_{2n-8}O_6$.

222. Diese Säuren stehen zu der Reihe der aromatischen Säuren in einer einfachen Beziehung; sie unterscheiden sich von letzteren durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff. Die Salicylsäure verwandelt sich unter gewissen Umständen in Benzoësäure oder daraus abzuleitende Stoffe, während die Benzoësäure in Salicylsäure übergeführt werden kann; beide Säuren liefern bei ihren Zersetzungen namentlich leicht Phenylverbindungen.

Man kann diese Säuren synthetisch darstellen, indem man Kohlensäure zu Phenylsäure, Cresylsäure und diesen homologen schwachen Säuren leitet, während Natrium sich darin auflöst; aus Phenylsäure erhält man in dieser Weise unter Entwickelung von Wasserstoff salicylsaures Natron:

$$C_{12}H_6O_2 + C_2O_4 + 2\,Na = C_{14}H_4Na_2O_6 + 2\,H.$$

Man kennt folgende Glieder der Reihe:

| | |
|---|---|
| Salicylsäure . . . . . | $C_{14}H_6O_6$ |
| Cresotinsäure . . . . | $C_{16}H_8O_6$ |
| Phloretinsäure . . . | $C_{18}H_{10}O_6$ |
| Thymotinsäure . . . | $C_{22}H_{14}O_6$. |

Wahrscheinlich existirt noch eine zweite Reihe isomerer Säuren, von welcher bis jetzt drei Glieder bekannt sind, nämlich:

| | |
|---|---|
| Oxybenzoësäure . . . | $C_{14}H_6O_6$ |
| Anisylsäure . . . . . | $C_{16}H_8O_6$ |
| Oxycuminsäure . . . | $C_{20}H_{12}O_6$. |

Salicylsäure: $2\,HO\,.\,C_{14}H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

223. Die Methyl-Verbindung dieser Säure bildet den Hauptbestandtheil des Wintergreen-Oels (ätherisches Oel der *Gaultheria procumbens*); sie bildet sich beim Schmelzen von salicyliger Säure, Salicin oder Cumarin mit Kalihydrat. Unter gewissen Umständen entsteht sie auch beim Erhitzen von Indigo mit Kalihydrat, sowie aus benzoësaurem Kupferoxyd.

Am einfachsten stellt man sie aus dem Gaultheriaöl durch Kochen mit Kalilauge dar, wobei Methylalkohol überdestillirt; aus dem Rückstand fällt man die Salicylsäure mit Salzsäure.

Die Salicylsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, schmilzt bei 158° und sublimirt in höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol oder Aether. Durch die Einwirkung von Chlor und Salpetersäure erhält man aus ihr einfach oder zweifach substituirte Producte. Brom oder Jod geben ausser Monobrom-, Bibrom-, sowie Monojod-, Bijod- auch Tribrom- und Trijodsalicylsäure. Bei der trocknen Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt verhält sich die Säure ähnlich wie die Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff, insofern unter Bildung von 2 Aeq. Kohlensäure die übrigen Elemente zu Phenylsäure sich vereinigen, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_6 + 2\,BaO = 2\,(BaO\,.\,CO_2) + C_{12}H_6O_2.$$

Die Salicylsäure ist zweibasisch und bildet mit den Basen zwei Reihen Salze, nämlich:

neutrale Salze . . . $2\,MO\,.\,C_{14}H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$

und saure Salze $HO\,.\,MO\,.\,C_{14}H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\HM\end{matrix}\right\}O_4$.

Letztere, welche man früher allein kannte, erhält man beim Kochen von Salicylsäure mit den kohlensauren Salzen der Metalloxyde; sie sind krystallisirbar und viele leicht löslich; die neutralen Salze der Erdalkalien werden durch Zusatz der freien Basen zu den Lösungen der sauren Salze erhalten, worauf sie sich krystallinisch abscheiden, da sie in Wasser schwer löslich sind. Sie reagiren alkalisch, und werden durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Die salicylsauren Salze geben mit Eisenoxydlösung eine violette Flüssigkeit.

224. Bei der Behandlung der Salicylsäure mit Phosphor-

chlorid entstehen verschiedene Producte, deren Reindarstellung Schwierigkeiten hat.

Erhitzt man die Mischung beider Körper längere Zeit auf 200°, so geht Phosphoroxychlorid über und der Rückstand bildet eine rauchende ölartige Flüssigkeit, die mit Wasser unter Erhitzung Salzsäure und Salicylsäure liefert. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und daher kaum rein zu erhalten. Wahrscheinlich ist es Salicyloxychlorid, $C_{14}H_5O_4Cl$.

Wird dagegen Salicylsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid destillirt, so geht eine ölartige Flüssigkeit über, die ihrer Zusammensetzung, $C_{14}H_4O_2Cl_2$ nach, als Salicylchlorid betrachtet werden könnte. Sie zerlegt sich aber mit Wasser in Chlorsalylsäure und Salzsäure und wird mithin als Chlorsalylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4ClO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$, bezeichnet. Für die Entstehung derselben hat man die Gleichung:

$$C_{14}H_6O_6 + 2PCl_5 = C_{14}H_4O_2Cl_2 + 2HCl + 2PO_2Cl_3.$$

Bei der Behandlung von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid erhält man

Salicylsäure-Anhydrid: $C_{14}H_4O_4$.

225. Das Product der Einwirkung wird erst mit Wasser, hierauf mit kochendem Alkohol ausgezogen, wobei das Anhydrid als weisses Pulver ungelöst zurückbleibt. Es ist in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in kochendem Alkohol. Durch Kalilauge wird es schnell in salicylsaures Kali verwandelt.

Von den Substitutionsproducten der Salicylsäure erwähnen wir die

Nitrosalicylsäure: $2HO \cdot C_{14}H_3XO_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3XO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

226. Diese auch Indigsäure, Anilsäure oder Anilotinsäure genannte Säure wird leicht durch Behandlung von Salicylsäure mit concentrirter Salpetersäure dargestellt, am einfachsten aber durch Uebergiessen von Salicin mit Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht und Stehenlassen in verschlossenen Gefässen. Sie bildet sich auch beim Kochen von Indigo mit verdünnter Salpetersäure.

Die Säure krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen farblosen Nadeln, die unzersetzt sich sublimiren lassen. Alkohol, Aether und kochendes Wasser lösen sie reichlich, kaltes

Wasser nur wenig. Sie färbt Eisenoxydsalze blutroth. Mit 1 Aeq. Metalloxyd bildet sie oft farblose Salze, mit 2 Aeq. Metalloxyd stets gelbgefärbte Salze. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in Trinitrophenylsäure verwandelt.

---

### Salicylige Säure: $C_{14}H_6O_4$.

227. Diese der Benzoësäure isomere Säure steht, ihrer Zusammensetzung nach, zu der Salicylsäure in demselben Verhältniss wie der Aldehyd zur Essigsäure, und wird daher häufig als Salicylaldehyd; Salicylwasserstoff (auch Salicylol) bezeichnet. Nimmt man darin das zweiatomige Radical Salicyl, $C_{14}H_4O_2$, an, so muss man als typische Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$ entsprechend dem Typus $$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

wählen. Da man aber keine Verbindungen derselben kennt, welche 2 Aeq. Metall enthalten, und besonders weil durch Vertretung von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Säureradical neutrale Verbindungen entstehen, entspricht diese Formel weniger den Eigenschaften der Verbindung, als wenn man nur 1 Aeq. typischen Wasserstoff darin annimmt, und ihre Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$$ oder $$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$ schreibt.

Die salicylige Säure findet sich fertig gebildet in der Natur, in den Blüthen der *Spiraea Ulmaria*, woraus sie durch Destillation mit Wasser erhalten wird (spirige Säure). Sie ist ferner frei in dem Secret der Larven von *Chrysomela populi* enthalten und lässt sich künstlich darstellen durch Oxydation des Salicins (woher sie ihren Namen hat). Man vermengt 3 Thle. zweifach-chromsaures Kali mit 3 Thln. Salicin und übergiesst das Gemenge in einer Retorte mit 36 Thln. Wasser und 4¼ Thl. Schwefelsäure, worauf man langsam erhitzt, bis die Entwickelung von Kohlensäure vorüber ist, und zuletzt destillirt. In dem Destillat scheidet sich unter einer Wasserschicht die salicylige Säure als ein gelbliches Oel ab, von aromatischem, an Bittermandelöl erinnerndem Geruch. Ihr specif. Gewicht ist 1,173, sie wird bei — 20° fest und siedet bei 182°. In Was-

ser ist sie nicht bedeutend löslich; sie röthet Lackmustinctur anfangs, bleicht sie aber bald. Mit den Basen bildet sie neutrale und saure Salze. Nur die Alkalisalze sind leicht löslich, gelb gefärbt und verändern sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch unter Aufnahme von Sauerstoff. Charakteristisch für die Säure ist das Kupferoxydsalz, $CuO \cdot C_{14}H_5O_3$, welches sich bei dem Vermischen verdünnter Lösungen von salicyliger Säure in Alkohol und essigsaurem Kupferoxyd nach kurzer Zeit in glänzenden grünen Krystallen abscheidet. Die salicyligsauren Salze färben Eisenoxydlösung violettroth. Die salicylige Säure vereinigt sich wie die Aldehyde mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, von welchen besonders das Kalisalz, $C_{14}H_5O_3 \cdot KO \cdot 2SO_2 + 2HO$, leicht erhalten wird.

Die salicylige Säure erleidet beim Zusammenkommen mit anderen Stoffen leicht Veränderungen. Durch Sauerstoff wird sie bei Gegenwart von Alkalien leicht in eine schwarze pulverförmige Substanz von sauren Eigenschaften verwandelt, die man Melansäure genannt hat. Durch die Einwirkung von Chlorgas wird sie unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure in chlorsalicylige Säure, $C_{14}H_5ClO_4$, verwandelt. In ähnlicher Weise liefert sie mit Brom die bromsalicylige Säure, und mit Salpetersäure nitrosalicylige Säure, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$.

228. Erwärmt man salicylige Säure mit den Chloriden organischer Radicale, so entstehen unter Entwickelung von Salzsäure neutrale Verbindungen. Mit Acetylchlorid erhält man z. B. Acetosalicyl: $C_{18}H_8O_6$:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Dieses bildet farblose Krystalle, die unverändert über Kalihydrat destillirbar, in Wasser unlöslich, aber in Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid erhält man Benzosalicyl (Parasalicyl), $C_{28}H_{10}O_6$, welches auch bei der trocknen Destillation von salicyligsaurem Kupferoxyd neben anderen Producten auftritt. Es bildet farblose, bei 127° schmelzende Krystalle, die unzersetzt (selbst über Kalihydrat) flüchtig sind.

---

Cresotinsäure $\left.\begin{matrix}C_{16}H_6O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ und Thymotinsäure $\left.\begin{matrix}C_{22}H_{12}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

229. Diese beiden Säuren, welche nur wenig untersucht sind, entstehen aus Cresylsäure, $C_{14}H_8O_2$, und Thymol,

$C_{20}H_{14}O_2$, durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium.

Die Cresotinsäure bildet farblose bei 153° schmelzende Krystalle, die in Wasser wenig, leicht in Alkohol oder Aether löslich sind. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv violette Färbung.

Die Thymotinsäure wird in farblosen Krystallnadeln erhalten, die bei 120° schmelzen und in Wasser noch weniger als die Cresotinsäure löslich sind. Sie sublimirt leicht unzersetzt. Durch Eisenchlorid wird sie blau gefärbt.

Phloretinsäure: $2\,HO \cdot C_{18}H_8O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_8O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

230. Sie entsteht beim Kochen des Phloretins mit Kali- oder Barythydrat neben Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6$, und bildet lange farblose Krystallnadeln, die in kochendem Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt sie grün. Mit den Basen bildet sie zwei Reihen von Salzen; nämlich entweder mit 1 oder 2 Aeq. Letztere erhält man aus ersteren durch Zusatz von überschüssigen löslichen Basen, wobei sie, da sie schwerer löslich sind, sich krystallinisch abscheiden.

Von den Substitutionsproducten der Säure kennt man die Dinitrophloretinsäure, $C_{18}H_8X_2O_6$, und Dibromphloretinsäure, $C_{18}H_8Br_2O_6$.

Bei der trocknen Destillation des Barytsalzes geht ein öliger Körper von der Formel $C_{16}H_{10}O_2$ über, der bei 220° siedet. Er ist offenbar der Phenylsäure und der Cresylsäure homolog.

Im Anschluss an diese Säuren beschreiben wir jetzt die der Salicylsäure und Cresotinsäure isomeren Säuren.

Oxybenzoësäure $2\,HO \cdot C_{14}H_4O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

231. Die Nitrobenzoësäure, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$, liefert, bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung, die später zu beschreibende Amidobenzoësäure $C_{14}H_7NO_4$. Wird diese Säure in warmer wässeriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht unter Entwickelung von Stickstoffgas Oxybenzoësäure:

$$C_{14}H_7NO_4 + NO_4H = C_{14}H_6O_6 + 2N + 2HO.$$

Die Oxybenzoësäure bildet weisse, in kaltem Wasser wenig lösliche, undeutliche Krystalle, die sich unzersetzt sublimiren

lassen. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. Durch warme Salpetersäure werden in ihr leicht 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten. Es ist nicht mit Sicherheit bekannt, ob sie auch Salze mit 2 Aeq. Metall bildet.

Mit Baryt destillirt zerfällt sie, wie die Salicylsäure, in Phenylsäure und Kohlensäure.

### Anisylsäure und anisylige Säure.

232. Diese beiden Säuren, welche öfters der salicyligen Säure und der Salicylsäure homolog angenommen werden, hat man aus dem festen Theil des Anisöls durch Oxydation gewonnen. Ihre Formeln sind:

Anisylsäure . . . . . $C_{16}H_8O_6$
Anisylige Säure . . . . $C_{16}H_8O_4$.

Die anisylige Säure erhält man beim Erhitzen von Anisöl (oder Fenchelöl, Esdragonöl, Sternanisöl) mit verdünnter Salpetersäure als ein Oel, das mit Wasser gewaschen und destillirt wird. Die stets eingemengte Anisylsäure entfernt man durch verdünnte Kalilauge, worin die anisylige Säure unlöslich ist. Sie siedet bei 254°; ihr specif. Gewicht ist 1,09. Alkohol und Aether lösen sie leicht, Wasser aber nur wenig. Mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien bildet sie krystallinische Verbindungen. Die Bildung der anisyligen Säure durch Oxydation des Anisöls erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{12}O_2 + 12\,O = C_{16}H_8O_4 + C_4H_2O_8 + 2\,HO.$$

Alkoholische Kalilösung verwandelt die anisylige Säure in anisylsaures Kali und Anisalkohol, $C_{16}H_{10}O_2$:

$$2\,C_{16}H_8O_4 + KO.HO = KO.C_{16}H_7O_5 + C_{16}H_{10}O_2.$$

Die anisylige Säure geht schon durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, leichter durch Salpetersäure, in Anisylsäure über, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, bei 175° schmilzt und ohne Zersetzung flüchtig ist.

Die Anisylsäure bildet mit den meisten Metallen krystallisirbare Salze, welche 1 Aeq. Metall enthalten. Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen Niederschlag $C_{16}H_6Pb_2O_6 + HO$, welcher bei 140° wasserfrei wird.

Durch Behandlung mit Chlor, Brom, Salpetersäure etc. erhält man daraus Substitutionsproducte: nämlich Chloranisylsäure, $C_{16}H_7ClO_6$, Bromanisylsäure, $C_{16}H_7BrO_6$, und Nitranisylsäure, $C_{16}H_7XO_6$. Dass die Anisylsäure indessen nicht der Salicylsäure wirklich homolog ist, ergiebt sich schon

daraus, dass die aus Cresylsäure und Kohlensäure bei Gegenwart von Natrium entstehende Cresotinsäure, $C_{16}H_8O_6$, dieser Entstehungsweise nach, als der Salicylsäure durchaus analog betrachtet werden muss. Die Anisylsäure enthält, wie die Zersetzung derselben zeigt, Methyl, jedoch inniger gebunden als in den gewöhnlichen Methylverbindungen der Säuren der Fall ist. Sie ist der Methylsalicylsäure isomer.

Beim Erhitzen von Anisylsäure mit Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren bildet sich Jodmethyl, $C_2H_3J$. Die Säure liefert bei der trocknen Destillation mit überschüssigem Kalihydrat

### Anisol: $C_{14}H_8O_2$.

233. Das Anisol lässt sich auch durch Destillation des der Anisylsäure isomeren salicylsauren Methyloxyds (Gaultheriaöl) mit Baryt gewinnen. Das Anisol, welches seiner Formel zufolge der Phenylsäure, $C_{12}H_6O_2$, homolog betrachtet werden könnte, besitzt nicht wie diese die Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden. Man kann es als die Methylverbindung der Phenylsäure ansehen, nämlich als $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch und 0,991 specif. Gewicht, die bei 152° siedet. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Bildung des Anisols erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_8O_6 + 2\,CaO = C_{14}H_8O_2 + 2\,(CaO \cdot CO_2).$$

Durch Behandlung mit Salpetersäure (und Schwefelsäure) erhält man aus Anisol drei Nitroverbindungen, nämlich:

Nitranisol . . . . . $C_{14}H_7X\ O_2$
Binitranisol . . . . $C_{14}H_6X_2O_2$
Trinitranisol . . . $C_{14}H_5X_3O_2$.

Das Nitranisol ist eine neutrale Flüssigkeit, die beiden anderen sind krystallisirbare Stoffe.

## Milchsäurereihe.

234. Durch die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n}O_6$ ist eine Reihe homologer Säuren bezeichnet, welche einander in ihrem Verhalten sehr ähnlich sind. Man kennt jetzt folgende Glieder der Reihe:

Glycolsäure (Oxyessigsäure) $2HO \cdot C_4H_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

| | | |
|---|---|---|
| **Milchsäure** (Oxypropionsäure) | $2HO . C_6 H_4 O_4$ | oder $\left.\begin{matrix} C_6 H_4 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| **Butylmilchsäure** (Oxybuttersäure) | $2HO . C_8 H_6 O_4$ | „ $\left.\begin{matrix} C_8 H_6 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| **Valylmilchsäure** (Oxybaldriansäure) | $2HO . C_{10} H_8 O_4$ | „ $\left.\begin{matrix} C_{10} H_8 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| **Leucinsäure** (Oxycapronsäure) | $2HO . C_{12} H_{10} O_4$ | „ $\left.\begin{matrix} C_{12} H_{10} O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| **Oenanthmilchsäure** (Oxyönanthylsäure) | $2HO . C_{14} H_{12} O_4$ | „ $\left.\begin{matrix} C_{14} H_{12} O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |

Die zwei Atome typischen Wasserstoffs, welche wir nach obigem Schema in diesen Säuren annehmen, sind nicht gleichwerthig; nur das eine lässt sich in der Regel, beim Zusammenbringen mit Metalloxyden, durch Metalle vertreten, doch giebt es gewisse Metalle, z. B. Zinn, welche beide Wasserstoffatome zu ersetzen vermögen. Ersetzt man das eine durch Metalle leicht vertretbare Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical, so entsteht ein neutraler Körper, der sich gegen Metalloxyde indifferent verhält; wird dagegen der andere typische Wasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten, so behält die Verbindung die Fähigkeit Salze zu bilden. Um dieses Verhalten übersichtlich darzustellen, wollen wir den durch Metalle nicht leicht vertretbaren Wasserstoff durch h, den leicht vertretbaren wie gewöhnlich durch H bezeichnen: Wir schreiben somit die Formel der Milchsäure, $\left.\begin{matrix} C_6 H_4 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$, die Aethylmilchsäure $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_6 H_4 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$; den Milchsäureäther $\left.\begin{matrix} C_6 H_4 O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_4$.

Der nicht leicht durch Metalle vertretbare Wasserstoff kann auch durch Säureradicale ersetzt werden; so kennt man eine Benzomilchsäure, $\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_2 \\ C_6 H_4 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$. Eigenthümlich für diese Verbindungen ist noch ihre Fähigkeit, durch Vereinigung mehrerer Moleküle, unter Austritt von Wasser, zusammengesetztere Säuren zu bilden, welche mehrere Atome des Säureradicals enthalten; so kennt man z. B. eine Diglycolsäure, $C_8 H_6 O_{10} = \left.\begin{matrix} C_4 H_2 O_2 \\ C_4 H_2 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$, welche aus 2 Molekülen Glycolsäure unter Austritt von 2 Aeq. Wasser entsteht, und worin noch sämmtlicher durch

Metalle leicht vertretbare Wasserstoff der zwei Glycolsäure-Moleküle enthalten ist.

Tritt dagegen der durch Metalle leicht vertretbare Wasserstoff bei dieser Vereinigung zweier Moleküle aus, so entsteht ein neutraler Körper. Die Milchsäure, $C_6H_6O_6$, liefert z. B. beim Erhitzen das neutrale Anhydrid, $C_{12}H_{10}O_{10}$, wofür man folgendes Schema geben kann:

$$\left.\begin{matrix} \overset{h}{C_6H_4O_2} \\ H \end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix} \overset{h}{C_6H_4O_2} \\ H \end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_6H_4O_2 \\ \overset{\cdot}{h}h \end{matrix}\right\}O_6 + 2HO.$$

Das Milchsäureanhydrid steht daher zu der Milchsäure in dem Verhältniss, wie das Essigsäureanhydrid zur Essigsäure.

Die Radicale dieser Säuren lassen sich als aus $C_2O_2$ und einem zweiatomigen Alkoholradical gepaart betrachten, das der Milchsäure z. B. aus $C_2O_2$ und $C_4H_4$, oder man kann ihre Constitution durch das zusammengesetztere Schema $\left.\begin{matrix} \overset{h}{C_4H_4} \\ C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix}\right\}O_2$ ausdrücken.

Diese Säuren haben vielfache Entstehungsweisen, von welchen wir einige anführen wollen.

Sie bilden sich bei der Oxydation der Glycolalkohole: $C_{2n}H_{2n+2}O_4$; die Glycolsäure z. B. entsteht aus dem Aethylen-Glycol, $C_4H_6O_4$, bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure. Man erhält sie ferner aus den einfach-gechlorten fetten Säuren, $C_{2n}H_{2n}O_4$, durch Erhitzen mit Alkalien. Aus der Monochloressigsäure entsteht in dieser Weise Glycolsäure:

$$C_4H_3ClO_4 + KOHO = C_4H_4O_6 + KCl.$$

Aus Glycocoll und dessen Homologen erhält man sie durch Behandlung mit salpetriger Säure:

$$C_4H_5NO_4 + NO_3 = C_4H_4O_6 + 2N + HO.$$

Sie haben ausserdem noch besondere Bildungsweisen und kommen zum Theil in der Natur fertig gebildet vor.

Glycolsäure: $2HO \cdot C_4H_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4$.

235. Sie wurde zuerst durch Behandlung des Glycocolls mit salpetriger Säure dargestellt; durch Schütteln mit Aether löst man sie auf und erhält sie beim Verdunsten als syrupdicke Flüssigkeit.

Man erhält die Glycolsäure leicht bei der Oxydation des

Alkohols mit Salpetersäure, wobei indessen neben ihr noch Glyoxylsäure (238), Glyoxal (239) und andere Producte entstehen. In einen schmalen Glascylinder bringt man zuerst gewöhnlichen Weingeist, darunter, mittelst eines fein ausgezogenen Trichters Wasser, und unter dieses rauchende Salpetersäure; man lässt die Mischung 6 bis 8 Tage bei 15 bis 17° stehen, worauf sich die verschiedenen Schichten mit einander vermengt haben. Man dampft zur Syrupsconsistenz ein, sättigt den Rückstand mit Kreide und fällt durch Zusatz von Alkohol den gelösten glycolsauren Kalk aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser befreit man ihn von beigemengtem glyoxylsaurem Kalk.

Wir haben oben angeführt, dass man die Glycolsäure auch durch Oxydation des Glycols, sowie durch Behandlung der monochloressigsauren oder monobromessigsauren Salze mit überschüssigen Alkalien erhalten hat. Auch beim längeren Kochen von Glycolid (236) mit Wasser löst sich dieses zu Glycolsäure auf. Die Glycolsäure erhält man durch Verdampfen ihrer wässerigen Lösung in farblosen Krystallen (Beimengungen verhindern häufig die Krystallisation), die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Sie reagirt und schmeckt stark sauer und bildet mit 1 Aeq. Metall lösliche und krystallisirbare Salze. Man hat noch keine Salze mit 2 Aeq. Metall dargestellt; doch muss sie wegen der Beziehungen zu der ihr homologen Milchsäure als zweiatomige Säure betrachtet werden.

Glycolid: $C_4H_2O_4$ oder $C_4H_2O_2 + O_2$.

236. Die Glycolsäure verflüchtigt sich beim längeren Erhitzen auf 100° grossentheils unverändert und verwandelt sich nur zum kleineren Theil in Glycolid. Erhitzt man trocknes monochloressigsaures Kali auf 120°, so entsteht Glycolid neben Chlorkalium und etwas Glycolsäure. Das Glycolsäure-Anhydrid, gewöhnlich Glycolid genannt, erhielt man zuerst durch Erhitzen der Tartronsäure (269.) auf 180°, wobei Kohlensäure entweicht und ein glasartiger, in Wasser unlöslicher Rückstand bleibt: $C_6H_4O_{10} = C_4H_2O_4 + 2\,CO_2 + 2\,HO$.

Benzoglycolsäure: $HO \cdot C_{18}H_7O_7$ oder $\left.\begin{matrix} C_4\ H_2O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$.

237. Diese der Benzomilchsäure homologe Säure entsteht

aus der Hippursäure, $C_{18}H_9NO_6$, bei der Behandlung mit salpetriger Säure, oder beim Einleiten von Chlor in die Lösung der Hippursäure in Kali:

$$C_{18}H_9NO_6 + NO_3 = C_{18}H_8O_8 + HO + 2N.$$

Die Benzoglycolsäure scheidet sich hierbei in farblosen Prismen ab, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Sie bildet mit 1 Aeq. Basis neutrale, krystallisirbare Salze. Das Kalksalz, $CaO.C_{18}H_7O_7$, krystallisirt in farblosen feinen Nadeln und bildet gern übersättigte Lösungen.

Die Säure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzoësäure und Glycolsäure:

$$C_{18}H_8O_8 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_4O_6.$$

Diglycolsäure: $2HO.C_8H_4O_8$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$

238. Die Diglycolsäure, welche zweimal das Radical der Glycolsäure enthält, entsteht aus dem Diäthylenalkohol $C_8H_{10}O_6$ durch Oxydation mittelst Salpetersäure, sowie ferner beim Kochen der Monochloressigsäure mit Kalkmilch:

$$2C_4H_3ClO_4 + 2CaO = C_8H_6O_{10} + 2CaCl.$$

Sie bildet farblose, durchsichtige, rhombische Krystalle, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

Mit den Metallen bildet sie neutrale (mit 2 Aeq. Metall) und saure Salze (mit 1 Aeq. Metall), die in Wasser meist schwer löslich sind, mit Ausnahme der Alkalisalze.

Die Säure und ihre Salze sind der Aepfelsäure (261) und deren Salzen isomer.

Glyoxylsäure: $C_4H_4O_8$ oder $C_4H_2O_6$.

239. Diese wenig untersuchte Säure, deren Zusammensetzung selbst noch zweifelhaft ist, steht zu der Glycolsäure in naher Beziehung. Sie bildet sich gleichzeitig mit ihr bei der oben erwähnten Behandlung von Weingeist mit Salpetersäure, besonders wenn die Mischung einer höheren Temperatur von 20 bis 22° ausgesetzt wird. Der nach Sättigung mit Kreide auf Zusatz von Alkohol entstehende Niederschlag besteht dann aus einem Gemenge von glycolsaurem und glyoxylsaurem Kalk, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser trennt. Hierbei scheidet sich der schwerer lösliche glyoxylsaure Kalk zuerst in dünnen Nadeln ab. Seine Zusammensetzung ist $CaO.C_4H_3O_7$;

vielleicht ist darin jedoch Krystallwasser enthalten (welches aber bei 170° nicht auszutreiben ist), so dass seine Formel $C_4HCaO_6 + 2HO$ geschrieben werden könnte. Auf Zusatz von Kalkwasser wird die wässerige Lösung dieses Kalksalzes unter Bildung eines kalkreicheren Niederschlags, $C_4H_2Ca_2O_8$ (?), gefällt. Beim Kochen mit Kalkwasser erhält man aus der Glyoxylsäure oxalsauren und glycolsauren Kalk:

$$2(C_4H_2O_6) + 2HO = C_4H_2O_8 + C_4H_4O_6.$$

Die Glyoxylsäure lässt sich aus dem Kalksalz mittelst Oxalsäure abscheiden; sie löst sich leicht in Wasser auf, und hinterbleibt beim Verdunsten als zäher, durchsichtiger Syrup. Sie scheidet beim Kochen mit Silberoxyd metallisches Silber ab. Das Bleisalz derselben hat, bei 100° getrocknet, die Formel $C_4H_2Pb_2O_8$ oder $C_4Pb_2O_6 + 2HO$.

### Glyoxal: $C_4H_2O_4$.

240. Dieser Körper steht zu der Glyoxylsäure (im Falle deren Formel $C_4H_2O_6$ ist) in dem Verhältniss des Aldehyds zur Säure. Er bildet sich bei der früher (235.) erwähnten Behandlung von Weingeist mit Salpetersäure neben Glycolsäure und Glyoxylsäure und bleibt, nach dem Sättigen mit Kreide und Fällen mit Alkohol, in der Lösung zurück. Versetzt man diese mit zweifach-schwefligsaurem Natron, so scheiden sich bald farblose Krystalle, $C_4H_2O_4 . 2(HO . NaO . S_2O_4) + 2HO$, ab, welche durch Vermischen ihrer Lösung mit Chlorbarium in die entsprechend zusammengesetzte Barytverbindung, $C_4H_2O_4 . 2(HO . BaO . S_2O_4) + 5HO$, übergeführt werden, die sich in Krystallrinden abscheidet. Durch Schwefelsäure kann man hieraus den Baryt abscheiden und erhält beim Verdampfen das Glyoxal als amorphe, zerfliessliche, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Masse. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Glyoxylsäure übergeführt. Es ist mit Glycolid (236) isomer und geht wie dieses beim Kochen mit Alkalien in glycolsaures Alkali über.

### Milchsäure: $2HO . C_6H_4O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

241. Die Milchsäure findet sich in dem Magensaft, der sauren Milch und in verschiedenen Pflanzenextracten. Sie entsteht bei der Gährung des Zuckers unter gewissen Umständen und ist daher in vielen gegohrenen sauren Flüssigkeiten enthalten, wie im Sauerkraut, in sauren Gurken u. s. w. Man

hat sie künstlich aus dem Alanin, $C_6H_7NO_4$, durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt:

$$C_6H_7NO_4 + NO_3 = C_6H_6O_6 + 2N + HO.$$

Sie entsteht ferner aus Chlorproprionsäure durch Behandlung mit überschüssigen Alkalien, aus dem Propylglycol, $C_6H_8O_4$, durch Oxydationsmittel, aus der Glycerinsäure bei Einwirkung von Kalihydrat.

In reichlicher Menge lässt sich die Milchsäure aus Zucker darstellen, indem man denselben mit faulem Käse, geschlämmter Kreide und Wasser bei 30 bis 35° einige Tage stehen lässt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei zu einer festen Masse von milchsaurem Kalk, den man auspresst, aus kochendem Wasser umkrystallisirt und zuletzt durch Schwefelsäure zerlegt. Die freie Milchsäure sättigt man mit Zinkoxyd und erhält hierdurch schwer lösliches milchsaures Zinkoxyd, welches bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff freie Milchsäure liefert. Die in Wasser gelöste Milchsäure wird durch Abdampfen erhalten.

Die Milchsäure ist eine farblose, syrupartige Flüssigkeit von stark saurem Geschmack; specif. Gewicht = 1,215. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss auf. Bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück und verwandelt sich bei 130°, unter Verlust von 1 Aeq. Wasser, in sogenanntes Milchsäureanhydrid, welches beim Erkalten zu einer festen, gelblichen Masse gesteht, die schon unter 100° schmilzt.

241 a. Das sogenannte Milchsäureanhydrid, $C_6H_5O_5$ oder richtiger $C_{12}H_{10}O_{10}$, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser verwandelt es sich in Milchsäure. Bei 260° verwandelt es sich unter abermaligem Verlust von Wasser in Lactid (eigentliches Milchsäureanhydrid), $C_6H_4O_4$.

Das Lactid krystallisirt in glänzend weissen, rhombischen Tafeln. Auch das Lactid geht bei längerer Berührung mit Wasser wieder in Milchsäure über. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_4 = C_4H_4O_2 + 2CO.$$

241 b. Die Milchsäure bildet mit den Basen in verschiedenen Verhältnissen Salze; man kennt solche von der allgemeinen Formel:

$$2MO.\ C_6H_4O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$$

$$HO.MO.\ C_6H_4O_4 \text{ „ } \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\HM\end{matrix}\right\}O_4$$

$$3HO.MO.2C_6H_4O_4 \text{ „ } \left.\begin{matrix}2C_6H_4O_2\\H_3M\end{matrix}\right\}O_8$$

Letztere werden gewöhnlich als saure Salze bezeichnet.

Milchsaures Natron, $NaO.HO.C_6H_4O_4$, bildet sich beim Sättigen von Milchsäure mit kohlensaurem Natron und hinterbleibt beim Verdunsten als amorphe Masse. Beim Erwärmen mit Natrium verwandelt es sich, unter Entwickelung von Wasserstoff, in das Salz $2NaO.C_6H_4O_4$.

Milchsaurer Kalk, $CaO.HO.C_6H_4O_4 + 5HO$. Dieses Salz, dessen Darstellung vorher erwähnt ist, krystallisirt in harten Körnern, welche aus concentrisch gruppirten kleinen Nadeln gebildet sind. In kaltem Wasser und Weingeist ist es schwer löslich, in kochendem Wasser und Weingeist löst es sich in jedem Verhältniss

Saurer milchsaurer Kalk, $CaO.3HO.2C_6H_4O_4 + HO$, wird durch Eindampfen von neutralem milchsaurem Kalk mit überschüssiger Milchsäure in concentrisch faserigen Krystallen erhalten.

Milchsaures Zinkoxyd, $ZnO.HO.C_6H_4O_4 + 3HO$. Dieses schwer lösliche Salz krystallisirt aus den warmen Lösungen leicht beim Erkalten in vierseitigen, schief abgestumpften Prismen. In Alkohol ist es selbst in der Kochhitze fast unlöslich.

Milchsaures Zinnoxydul, $2SnO.C_6H_4O_4$, fällt beim Vermischen der Lösungen von milchsaurem Kalk und Zinnchlorür in weissen, wasserfreien Krystallkörnern nieder. Es ist unlöslich in Wasser.

242. Bei der Destillation von milchsaurem Kalk mit Phosphorchlorid erhält man ein Gemenge von Phosphoroxychlorid mit einer farblosen Flüssigkeit, $C_6H_4O_2Cl_2$, die ihrer Zusammensetzung nach als das Chlorid des Milchsäureradicals (Lactyl) betrachtet werden kann. Es zerfällt mit Wasser indessen hauptsächlich in Chlorpropionsäure, $C_6H_5ClO_4$, und Salzsäure, und kann somit als das Chlorid von Chlorpropionyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$, angesehen werden. Indessen entsteht neben Chlorpropionsäure auch eine gewisse Menge von Milchsäure.

Erhitzt man Milchsäure in zugeschmolzenen Glasröhren

mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoffsäure (oder mit Jodphosphor und Wasser), so verwandelt sie sich unter Abscheidung von Jod in Propionsäure:

$$C_6H_6O_6 + 2HJ = C_6H_6O_4 + 2HO + 2J.$$

Die Milchsäure und ihre Salze liefern unter vielen Umständen, z. B. bei der trocknen Destillation oder durch Oxydationsmittel, Aldehyd und Kohlensäure oder Kohlenoxyd, weshalb man die Milchsäure als eine gepaarte Verbindung von Aldehyd mit Ameisensäure betrachtet hat:

$$C_6H_6O_6 = C_4H_4O_2 + C_2H_2O_4.$$

Das Radical Lactyl, $C_6H_4O_2$, welches wir oben angenommen haben, würde hiernach aus $C_2HO_2 + C_4H_3$ oder $C_4H_4 + C_2O_2$ gepaart angesehen werden können.

In Berührung mit faulen Körpern verwandeln sich die milchsauren Salze, bei einer Temperatur von 30 bis 35°, unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoffgas in Buttersäure, nach der Gleichung:

$$2C_6H_6O_6 = C_8H_8O_4 + 4CO_2 + 4H.$$

Benzomilchsäure: $HO.C_{20}H_9O_7$ oder $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$.

243. Diese Säure entsteht bei dem Erhitzen von Benzoësäure und Milchsäure, wobei 2 Aeq. Wasser sich verflüchtigen: $C_6H_6O_6 + C_{14}H_6O_4 = C_{20}H_{10}O_8 + 2HO$. Die Säure bildet farblose, glänzende Krystalle, die schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Bei dem Erhitzen schmilzt sie leicht, erleidet aber in höherer Temperatur eine Zersetzung. Mit den Basen bildet sie nur lösliche Salze.

Fleischmilchsäure (Paramilchsäure):

$$HO.C_6H_5O_5 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

244. Diese der Milchsäure ähnliche und ihr isomere Säure findet sich im freien Zustand in den Muskeln nach dem völligen Absterben, sowie in der Galle. Zu ihrer Darstellung laugt man zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser oder verdünntem Weingeist aus, versetzt mit Barytwasser, und dampft, nach Abscheidung des Albumins durch Kochen, die filtrirte Flüssigkeit ein. Der syrupartige Rückstand wird mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt, welcher die Fleischmilchsäure löst und beim Verdunsten als einen Syrup hinterlässt.

Obgleich die Säure für sich der Milchsäure sehr ähnlich

ist, so sind doch die Salze beider Säuren wesentlich von einander verschieden. Wahrscheinlich ist die Fleischmilchsäure eine einbasische Säure. Beim Erhitzen auf 130° verwandelt sie sich in das sogenannte Milchsäureanhydrid, woraus durch Kochen mit Wasser gewöhnliche Milchsäure erhalten wird.

Der fleischmilchsaure Kalk, $CaO . C_6H_5O_5 + 4HO$, gleicht im Aussehen dem milchsauren Kalk, enthält aber weniger Krystallwasser als dieser und ist in Wasser schwieriger löslich.

Das fleischmilchsaure Zinkoxyd, $ZnO . C_6H_5O_5 + 2HO$, enthält nur 2 Aeq. Krystallwasser, und ist in Wasser, sowie auch in Alkohol weit leichter löslich als das gewöhnliche milchsaure Zinkoxyd.

Butylmilchsäure, $C_8H_8O_6$, Valylmilchsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, Oenanthmilchsäure, $C_{14}H_{14}O_6$.

245. Alle diese Säuren entstehen bei der Behandlung der einfach gechlorten fetten Säuren mit überschüssiger Kalilauge in der Wärme. Die Butylmilchsäure wurde auch durch Erwärmen von Amylenalkohol, $C_{10}H_{12}O_4$, mit Salpetersäure erhalten. Sie sind in Wasser leicht löslich und zum Theil nur schwierig in Krystallen zu erhalten.

Leucinsäure: $2HO . C_{12}H_{10}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

246. Sie wird leicht bei der Behandlung von Leucin mit salpetriger Säure erhalten; man schüttelt mit Aether, den sie beim Verdunsten krystallinisch hinterlässt.

Sie bildet farblose bei 73° schmelzende Nadeln, die schon bei 100° sublimiren; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Salze sind meistens perlmutterglänzend, in Wasser wenig löslich.

## Säurehydrate mit 8 Aeq. Sauerstoff.

247. Hierzu gehört namentlich die Reihe der homologen Säuren von der Formel $2HO . C_{2n}H_{2n-4}O_6$, nämlich:

Oxalsäure . . . $2HO . C_4O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Malonsäure . . $2HO . C_6H_2O_6$ „ $\left.\begin{matrix}C_6H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

| | | |
|---|---|---|
| Bernsteinsäure . | $2HO . C_8 H_4 O_6$ | oder $C_8 H_4 \left.\begin{matrix} O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| Lipinsäure . . | $2HO . C_{10} H_6 O_6$ | „ $C_{10} H_6 \left.\begin{matrix} O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| Adipinsäure . . | $2HO . . C_{12} H_8 O_6$ | „ $C_{12} H_8 \left.\begin{matrix} O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| Pimelinsäure . | $2HO . C_{14} H_{10} O_6$ | „ $C_{14} H_{10} \left.\begin{matrix} O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| Korksäure . . | $2HO . C_{16} H_{12} O_6$ | „ $C_{16} H_{12} \left.\begin{matrix} O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| Lepargylsäure . (Anchoinsäure) | $2HO . C_{18} H_{14} O_6$ | „ $C_{18} H_{14} \left.\begin{matrix} O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |
| Brenzölsäure . (Fettsäure) | $2HO . C_{20} H_{16} O_6$ | „ $C_{20} H_{16} \left.\begin{matrix} O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ |

Alle diese Säuren, letztere und Malonsäure vielleicht ausgenommen, entstehen gemeinschaftlich bei der Oxydation der Oelsäure und mancher fetten Säuren mit Salpetersäure.

Sie gehören zu den entschieden zweibasischen (und zweiatomigen) Säuren; die mittleren Glieder der Reihe verwandeln sich beim Erhitzen in Anhydride, die höheren Glieder scheinen unverändert zu sublimiren.

Es kommen zuweilen Isomerien bei ihnen vor, wie z. B. Lipinsäure und Brenzweinsäure, Brenzölsäure und Ipomsäure isomer sind.

Die Radicale der Säuren lassen sich aus $C_4 O_4$ oder $2 C_2 O_2$ mit zweiatomigen Kohlenwasserstoffen gepaart betrachten, so das Radical der Bernsteinsäure, $C_8 H_4 O_4$, aus $C_4 O_4 . C_4 H_4$ oder $2 C_2 O_2 . C_4 H_4$, während die Radicale der fetten Säuren aus $C_2 O_2$ und einatomigen Kohlenwasserstoffen gepaart sind. Analog wie letztere Säuren aus den Cyanverbindungen der einatomigen Kohlenwasserstoffe durch Zersetzung mit Kalilauge erhalten werden, entstehen erstere aus den Cyanverbindungen der zweiatomigen Kohlenwasserstoffe, z. B.:

$$\underbrace{C_2 H_3 . C_2 N}_{\text{Cyanmethyl}} + 4HO = \underbrace{C_4 H_4 O_4}_{\text{Essigsäure}} + NH_3$$

$$\underbrace{C_4 H_4 . 2 C_2 N}_{\text{Cyanäthylen}} + 8HO = \underbrace{C_8 H_6 O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2 NH_3$$

Oxalsäure: $2HO \cdot C_4O_6 = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$.

248. Die Oxalsäure (Kleesäure) gehört zu den in der Natur verbreitetsten Säuren, wo sie meistens mit Basen vereinigt in dem Pflanzen- und Thierorganismus sich findet. Zweifachoxalsaures Kali kommt in dem Sauerklee (*Oxalis*) und den Rumexarten vor, das Natronsalz in *Salicornia* und *Salsola*, das Kalksalz in sehr vielen Pflanzen, theils gelöst, theils in den Zellen in Krystallen abgeschieden (in sehr reichlicher Menge z. B. in der Rhabarberwurzel, den Flechten). Man findet oxalsaure Salze öfters im Harn, oder in fester Form in Blasensteinen, im Wollschweiss, abgeschieden.

Die Oxalsäure entsteht bei sehr vielen chemischen Processen, insbesondere bei der Oxydation organischer Stoffe mit Salpetersäure, oder beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat.

Man stellt die Oxalsäure gewöhnlich durch Erhitzen von Zucker mit Salpetersäure dar. Auf 1 Thl. Zucker nimmt man 6 Thle. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht und erhält daraus $\frac{1}{3}$ Thl. Oxalsäure. Man dampft zur Krystallisation ein, und reinigt die abgeschiedene Oxalsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, durch abermaliges Auflösen in kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten wieder krystallisirt.

Die monoklinometrisch krystallisirte Oxalsäure hat die Formel $C_4H_2O_8 + 4HO$. Sie verliert an trockner Luft 4 Aeq. Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver. Sie löst sich in 9 Thln. kaltem Wasser, viel leichter in kochendem Wasser, sowie in Alkohol. Die Oxalsäure schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich hierauf grösstentheils in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser; ein anderer Theil zerlegt sich in Kohlensäure und Ameisensäure, und eine kleinere Menge sublimirt unverändert. Die Zersetzungen erklären sich durch die Gleichungen:

$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2O_2 + 2HO$$
$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2H_2O_4 \text{ (Ameisensäure)}.$$

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas zu gleichen Volumen. Oxydirende Stoffe verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure; dies geschieht langsam durch Salpetersäure, schneller durch Chlorwasser, Bleihyperoxyd oder Braunstein.

249. Die Oxalsäure ist eine starke Säure, welche viele

schwächere Säuren aus ihren Salzen austreibt. Sie bildet mit 2 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze, $C_4O_6 + 2MO$ oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$ und mit 1 Aeq. Metalloxyd zweifach-saure Salze, $C_4O_6 + HO.MO$ oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H.M\end{matrix}\right\}O_4$.

Man kennt auch vierfach-saure Salze, Verbindungen von Oxalsäurehydrat mit zweifach-sauren Salzen.

Das neutrale oxalsaure Kali, $C_4O_6 + 2KO + 2HO$, bildet in Wasser leicht lösliche monoklinometrische Krystalle.

Das zweifach-oxalsaure Kali, $C_4O_6 + HO.KO + 2HO$, krystallisirt rhombisch; es ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Das vierfach-oxalsaure Kali, $C_4O_6 + HO.KO + C_4H_2O_8 + 4HO$, welches jetzt gewöhnlich unter dem Namen Kleesalz im Handel vorkommt, krystallisirt triklinometrisch. Es löst sich in 20 Thln. Wasser von 20°.

Oxalsaurer Kalk, $C_4O_6 + 2CaO + 4HO$, scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und oxalsauren Alkalien als feines, weisses, krystallinisches Pulver ab. Er verliert an trockner Luft die Hälfte des Krystallwassers. In Wasser und Essigsäure ist er unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure löst er sich auf, und krystallisirt daraus beim Eindampfen. Der in den Pflanzenzellen häufig in quadratischen Krystallen abgeschiedene oxalsaure Kalk enthält 6 Aeq. Krystallwasser.

Oxalsaurer Baryt und Strontian sind in Wasser sehr wenig lösliche Salze. Oxalsaure Magnesia löst sich in Ammoniaksalzen leicht. Die oxalsauren Salze der schweren Metalle sind in Wasser fast alle unlöslich, lösen sich aber häufig in Oxalsäure und oxalsauren Salzen, womit sie Doppelsalze bilden.

### Malonsäure: $2HO.C_6H_2O_6$.

250. Diese Säure entsteht aus der Aepfelsäure durch Behandlung mit zweifach-chromsaurem Kali. Sie wird in grossen Rhomboëdern von blättriger Structur krystallisirt erhalten, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie schmilzt bei 140° und zerfällt in höherer Temperatur in Essigsäure und Kohlensäure:

$$C_6H_4O_6 = C_4H_4O_4 + 2CO_2.$$

Mit Kalk und Baryt giebt sie in Wasser schwer lösliche, krystallinische Salze.

Bernsteinsäure: $2HO.C_8H_4O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

251. Diese Säure (auch Succinylsäure genannt) findet sich im Bernstein, dem Wermuth und zuweilen im thierischen Körper fertig gebildet; sie entsteht bei der Gährung vieler organischer Stoffe, z. B. der Aepfelsäure, Aconitsäure und in geringer Menge bei der Alkoholgährung des Zuckers, sowie bei der Oxydation der fetten Säuren, selbst der Buttersäure.

Sie bildet sich ferner bei dem Erhitzen von Weinsäure oder Aepfelsäure mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoffsäure, oder Jodphosphor und Wasser. Man hat hierbei die Gleichungen:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} + 4HJ = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + 4HO + 4J$$

$$\underbrace{C_8H_6O_{10}}_{\text{Aepfelsäure}} + 2HJ = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2HO + 2J$$

Die Bernsteinsäure entsteht auch durch Behandlung der Fumarsäure, $C_8H_4O_8$, oder Maleïnsäure, $C_8H_4O_8$, in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam, wobei diese direct 2 Aeq. Wasserstoff aufnehmen. Endlich hat man sie aus Cyanäthylen, $C_4H_4 . C_4N_2$, durch Kochen mit Kalilauge erhalten:

$$C_4H_4 . C_4N_2 + 8HO = C_8H_6O_8 + 2NH_3.$$

Man stellt sie entweder durch Erhitzen von Bernstein in eisernen Retorten dar, wobei sie sich verflüchtigt, und durch Abdampfen des Destillats in gelb gefärbten Krystallen erhalten wird, welche durch Behandlung mit Salpetersäure entfärbt werden, oder man gewinnt sie durch Gährung des äpfelsauren Kalkes (261). Aepfelsaurer Kalk wird mit Wasser und faulem Käse drei Tage lang bei 30 bis 40° stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk verwandelt, welches durch Schwefelsäure in der Wärme zersetzt wird. Die Bernsteinsäure löst sich auf und wird durch Abdampfen in Krystallen gewonnen.

Die Krystalle sind farblose, monoklinometrische Prismen, in 25 Thln. kaltem und 3 Thln. kochendem Wasser löslich. Sie sublimiren schon beim Erhitzen auf 120° bis 130° unter Verlust von Wasser und gehen bei wiederholter Destillation vollständig in wasserfreie Bernsteinsäure, $C_8H_4O_6$, über.

Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 180° und siedet unter Zersetzung bei 235°.

Die Bernsteinsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen: neutrale, $2MO . C_8H_4O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$, und zweifach-saure, $MO . HO . C_8H_4O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H . M\end{matrix}\right\}O_4$. Ausserdem kennt man basische Salze der Säure. Die Salze der fixen Alkalien lösen sich leicht in Wasser, die der Erdalkalien sind schwer löslich.

252. Wasserfreie Bernsteinsäure, $C_8H_4O_6$. Man erhält dieses Anhydrid am leichtesten durch Destillation des Hydrats mit wasserfreier Phosphorsäure in farblosen Krystallen, die bei etwa 120° schmelzen und bei 250° sieden. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol. Kochendes Wasser verwandelt es in Bernsteinsäurehydrat.

253. Behandelt man die wasserfreie Bernsteinsäure mit Fünffach-Chlorphosphor, so entsteht neben Phosphoroxychlorid Succinylchlorid, $C_8H_4O_4Cl_2$, welche durch fractionirte Destillation sich trennen lassen. Letzteres ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die bei 0° krystallinisch erstarrt. Es siedet bei etwa 190°; specif. Gewicht 1,39. An feuchter Luft liefert es wieder Krystalle von Bernsteinsäure.

### Monobrom- und Bibrombernsteinsäure: $2HO . C_8H_3BrO_6$ und $2HO . C_8H_2Br_2O_6$.

254. Erhitzt man Bernsteinsäure in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser und Brom auf 150° bis 180°, so entstehen Monobrombernsteinsäure, $C_8H_5BrO_8$, und Bibrombernsteinsäure, $C_8H_4Br_2O_8$. Erstere Säure bildet sich besonders, wenn viel Wasser zugegen ist, die zweite dagegen bei Gegenwart von wenig Wasser. Die Bibrombernsteinsäure entsteht ferner durch directe Vereinigung von Fumarsäure, $C_8H_4O_8$, mit Brom. Durch Behandlung von Maleïnsäure, $C_8H_4O_8$, mit Brom (bei 100°) entsteht neben Bibrombernsteinsäure eine dieser isomere, als Isobibrombernsteinsäure bezeichnete Säure.

Die Monobrombernsteinsäure bildet farblose, in Wasser sehr leicht lösliche warzenförmige Krystalle; mit Silberoxyd

gekocht geht sie in eine der natürlichen Aepfelsäure isomere Säure über:

$$C_8H_5BrO_8 + AgO + HO = C_8H_6O_{10} + AgBr.$$

Die Bibrombernsteinsäure bildet farblose, in Wasser, Alkohöl und Aether lösliche Krystalle. Mit 1 Aeq. Metall liefert sie saure und mit 2 Aeq. Metall neutrale, grösstentheils in Wasser lösliche Salze.

Die Isobibrombernsteinsäure bildet grosse farblose Krystalle, die in Wasser leichter löslich sind als die Bibrombernsteinsäure. Sie schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei 180° in Bromwasserstoffsäure und Isobrommaleïnsäure, $C_8H_3BrO_8$.

Alle drei vorhergehenden Säuren verwandeln sich beim Zusammenbringen mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung in Bernsteinsäure, indem das Brom durch Wasserstoff substituirt wird.

Die Bibrombernsteinsäure verwandelt sich beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser in inactive Weinsäure:

$$C_8H_4Br_2O_8 + 2AgO + 2HO = C_8H_6O_{12} + 2AgBr.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die Isobibrombernsteinsäure mit Silberoxyd.

Verschieden hiervon ist die Zersetzung der Bibrombernsteinsäure, wenn ihr Natronsalz mit Wasser gekocht wird; hierbei entsteht Bromnatrium und monobromäpfelsaures Natron:

$$C_8H_2Na_2Br_2O_8 + 2HO = BrNa + C_8H_4NaBrO_{10}.$$

Wird dagegen der bibrombernsteinsaure Baryt mit Wasser längere Zeit gekocht, so entsteht neben Brombarium hauptsächlich brommaleïnsaurer Baryt:

$$C_8H_2Ba_2Br_2O_8 = BaBr + C_8H_2BaBrO_8.$$

### Lipinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure.

255. Diese drei Glieder der Oxalsäurereihe entstehen gemeinschaftlich (neben Korksäure, Lepargylsäure und Bernsteinsäure) bei der Oxydation der fetten Säuren oder Oelsäure mittelst Salpetersäure. Zu ihrer Darstellung behandelt man das Gemenge der fetten Säuren (z. B. die Säuren des Cocosnussöls) anhaltend mit Salpetersäure, bis keine bemerkliche Entwickelung rother Dämpfe mehr stattfindet, und scheidet aus dem Rückstand die einzelnen Säuren durch fractionirte Krystallisation; die zuerst sich ausscheidenden Krystalle bestehen aus Lepargylsäure und Korksäure; die Mutterlauge giebt darauf

Krystalle von Pimelinsäure, dann folgt Adipinsäure, hierauf Lipinsäure. Jede einzelne Krystallisation muss wiederholt umkrystallisirt werden, bis die einzelnen Krystalle ganz gleichartig sind.

Die Pimelinsäure, $C_{14}H_{12}O_8$, krystallisirt in zu Krusten vereinigten länglichen Körnern, schmilzt bei 150° und löst sich in etwa 40 Thln. kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser und in Alkohol. Ihr Ammoniaksalz giebt mit Kupferlösung einen in Wasser unlöslichen Niederschlag: $C_{14}H_{10}Cu_2O_8$.

Die Adipinsäure, $C_{12}H_{10}O_8$, krystallisirt in halbkugelförmigen, weissen, weichen Warzen. Sie schmilzt bei 140° und löst sich in 13 Thln. kaltem Wasser.

Die Lipinsäure, $C_{10}H_8O_8$, krystallisirt in durchscheinenden, rundlichen, harten Warzen, schmilzt bei 151° und destillirt in langen, glänzenden Nadeln (als Anhydrid) über, die schon bei 100° sich sublimiren lassen. Sie löst sich in 10 Thln. kaltem Wasser; ihr Ammoniaksalz wird durch Kupferlösung nicht gefällt.

Brenzweinsäure: $2HO \,.\, C_{10}H_6O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

256. Diese der Lipinsäure isomere Säure wird bei der trocknen Destillation des Weinsteins und der Weinsäure erhalten; ihre Bildung erklärt die Gleichung:

$$2(C_8H_6O_{12}) = C_{10}H_8O_8 + 6CO_2 + 4HO.$$

Man erhitzt am besten ein Gemenge von Weinstein und Bimsstein allmälig in einer Retorte und vermischt das Destillat mit Wasser, worin die Brenzweinsäure sich löst und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Die Brenzweinsäure ist der Bernsteinsäure homolog und zeigt daher mehrere der letzteren entsprechende Bildungsweisen:

Cyanpropylen, $C_6H_6 \,.\, Cy_2$, mit Kalilauge gekocht, zerfällt in Brenzweinsäure und Ammoniak.

Citraconsäure und Itaconsäure, $C_{10}H_6O_8$, gehen in Berührung mit Wasser und Natriumamalgam in Brenzweinsäure über.

Mesaconsäure, $C_{10}H_6O_8$, liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff dieselbe Säure.

Die Säure krystallisirt in farblosen, rhombischen Säulen, schmilzt bei 110° und siedet bei 190°. Sie ist in Wasser leichter löslich als die Lipinsäure.

Destillirt man die Säure mit glasiger Phosphorsäure, so

verliert sie ihr Hydratwasser, und die wasserfreie Brenzweinsäure destillirt als ein farbloses, schwer lösliches Oel über. Sie kocht bei 230° ohne Zersetzung. In Wasser ist sie kaum löslich, leicht aber in Weingeist; sie reagirt nicht sauer, verwandelt sich aber bei längerer Berührung mit Wasser wieder in gewöhnliche Brenzweinsäure. Die Brenzweinsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, die in Wasser grösstentheils löslich sind. Die Brenzweinsäure liefert bei der Behandlung mit Brom Substitutionsproducte, die nicht genauer untersucht sind. Von der Formel der Bibrombrenzweinsäure, $C_{10}H_6Br_2O_8$, kennt man drei isomere Säuren, welche wir später (280) beschreiben und die sämmtlich durch Behandlung mit Natriumamalgam dieselbe Brenzweinsäure geben.

Korksäure: $2HO \cdot C_{16}H_{12}O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{12}O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$.

257. Die Korksäure entsteht bei der Behandlung des Korks mit Salpetersäure, sowie gemengt mit den übrigen Gliedern der Reihe bei der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene fette Säuren, z. B. Margarinsäure, Stearinsäure, auch Oelsäure, Wachs, chinesisches Wachs und ähnliche Körper.

Wie oben (255) angeführt, scheidet sie sich neben Lepargylsäure zuerst ab, und wird durch Umkrystallisiren von dieser getrennt.

Sie bildet einzelne, weisse, sich zart anfühlende Krystallkörnchen, welche getrocknet ein weisses, erdiges Ansehen haben. Sie schmilzt bei 125° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Sie löst sich in 100 Thln. kaltem Wasser auf, leichter in heissem Wasser, sowie auch in Alkohol oder Aether.

Man kennt nur neutrale Salze dieser Säure.

Lepargylsäure: $2HO \cdot C_{18}H_{14}O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{14}O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$.

258. Diese auch Anchoïnsäure genannte Säure bildet sich in besonders reichlicher Menge bei der Behandlung des Ricinusöls mit Salpetersäure.

Sie löst sich in kochendem Wasser in jedem Verhältniss, sehr wenig in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Blättchen, die der

Benzoësäure ähnlich sehen, und schmilzt bei 106°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie unverändert.

Fettsäure (Brenzölsäure): $2HO . C_{20}H_{16}O_6$.

259. Die Fettsäure entsteht neben Capron-, Caprylsäure und Kohlenwasserstoffen bei der trocknen Destillation der Oelsäure. Das Destillat wird mit Wasser gekocht, worin sich die Fettsäure löst, und bei dem Erkalten in farblosen, glänzenden Krystallblättchen abscheidet.

Auch durch Schmelzen von Ricinölsäure (184) mit Kalihydrat, ferner bei der Behandlung von Fetten, namentlich Wallrath und Stearin mit Salpetersäure erhält man dieselbe Säure. Sie schmilzt bei 130°. Dagegen scheint aus dem Jalappenharz (oder vielmehr aus der Convolvulinsäure und der Jalappinsäure) durch Behandlung mit Salpetersäure eine der Fettsäure nur isomere, als Ipomsäure bezeichnete Säure zu entstehen, die sich durch ihren niederen Schmelzpunkt (104 bis 105°) von ersterer Säure unterscheidet.

Die Säure löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Man kennt nur eine Reihe von Salzen derselben, nämlich neutrale Salze, $2MO . C_{20}H_{16}O_6$. Die der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer löslich oder unlöslich.

---

Honigsteinsäure: $2HO . C_8O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_8O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

260. Die Honigsteinsäure, auch Mellithsäure genannt, welche von den meisten organischen Säuren dadurch unterschieden ist, dass sie in ihren neutralen Salzen keinen Wasserstoff enthält, findet sich in einem seltenen Mineral, dem Honigstein, in gewissen Braunkohlenlagern. Der Honigstein ist honigsteinsaure Alaunerde; man zersetzt denselben mit kohlensaurem Ammoniak und dampft das gebildete honigsteinsaure Ammoniak unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak zur Krystallisation ein. Zuletzt fällt man durch salpetersaures Silberoxyd, und zersetzt das gebildete Silbersalz mit Salzsäure.

Die Honigsteinsäure krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, die in der Wärme schmelzen; in Wasser ist sie sehr leicht löslich. Sie wird weder von kochender Salpetersäure noch von Schwefelsäure angegriffen.

Mit den Basen bildet sie neutrale und saure Salze.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Mellithsäure und liefert eine Brenzsäure (Pyromellithsäure), Wasser und Kohlensäure, während Kohle im Rückstand bleibt.

---

## Säurehydrate mit 10 Aeq. Sauerstoff.

Aepfelsäure: $2HO.C_8H_4O_8$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\ h.H_2\end{matrix}\right\}O_6$.

261. Die Aepfelsäure kommt in vielen Pflanzen, namentlich in den sauren Aepfeln, den Stachelbeeren, den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) und anderen sauren Früchten vor. Künstlich hat man sie aus Asparagin durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt; die Entstehung erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_8H_8N_2O_6 + 2NO_3 = C_8H_6O_{10} + 2HO + 4N.$$

Die Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, giebt bei dem Erwärmen mit Jod, Phosphor und Wasser, neben viel Bernsteinsäure, auch etwas Aepfelsäure.

Monobrombernsteinsäure, $C_8H_5BrO_8$, liefert beim Kochen mit Silberoxyd eine mit der Aepfelsäure in der Zusammensetzung übereinstimmende Säure.

Man gewinnt sie am besten aus dem Vogelbeersaft, den man mit Kalkmilch nahezu sättigt, doch so, dass er noch schwach sauer reagirt, worauf bei fortgesetztem Kochen der neutrale äpfelsaure Kalk als ein körniges Pulver sich absetzt. Das Kalksalz trägt man hierauf in verdünnte warme Salpetersäure, und erhält bei dem Erkalten sauren äpfelsauren Kalk in grossen Krystallen, welche wieder gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt werden. Das äpfelsaure Bleioxyd wird endlich durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die in Wasser gelöste Aepfelsäure durch Abdampfen erhalten.

Die Aepfelsäure krystallisirt schwierig in blumenkohlartigen Massen; sie schmilzt bei 83° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Sie zerfliesst an feuchter Luft und löst sich auch sehr leicht in Alkohol auf, sehr wenig in Aether.

Mit den Basen bildet sie mehrere Reihen von Salzen, besonders leicht aber neutrale Salze, $2MO.C_8H_4O_8$, und zweifach-saure Salze, $MO.HO.C_8H_4O_8$, worin nur 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten ist. Sehr leicht krystallisirt das saure äpfelsaure Ammoniak, $HO.NH_4O.C_8H_4O_8$ in grossen rhombischen Prismen. Kalkwasser und Chlorcal-

cium fällen die Aepfelsäure nicht, ausser auf Zusatz von Alkohol. Das äpfelsaure Bleioxyd fällt durch doppelte Zersetzung als eine weisse, käsige Masse nieder, welche beim Stehen in der Flüssigkeit sich in Krystalle verwandelt; in Wasser gekocht löst sich ein Theil auf, während der übrige Theil schmilzt.

Durch chromsaures Kali wird sie in Malonsäure (250) übergeführt.

Die Aepfelsäure geht beim Erhitzen mit wässeriger Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure über.

In Berührung mit faulenden Körpern erleidet die Aepfelsäure in ihren Salzen eine Gährung, wobei neben Bernsteinsäure Essigsäure, Buttersäure und Kohlensäure entstehen.

Die Zersetzung kann nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$6(C_8H_6O_{10}) = 2(C_8H_6O_8) + C_8H_8O_4 + 3(C_4H_4O_4) + 12CO_2 + 4HO.$$

Die Aepfelsäure, welche sich in den sauren Früchten findet, dreht die Polarisationsebene links; es giebt aber auch eine optisch unwirksame Aepfelsäure, welche in allen übrigen Eigenschaften mit der gewöhnlichen Aepfelsäure vollkommen übereinstimmt. Diese Säure erhält man, wie oben angeführt, aus Bernsteinsäure, sowie aus optisch unwirksamer Asparaginsäure.

262. Erhitzt man die freie Aepfelsäure über 150°, so verwandelt sie sich unter Verlust von Wasser in Fumarsäure, welche später in Folge einer isomeren Umwandlung in Maleïnsäure übergeht. Auch bei längerem Kochen mit Salzsäure geht die Aepfelsäure in Fumarsäure über.

Dieselbe Säure entsteht bei der Behandlung der eiweissartigen Körper mit Königswasser.

Die Fumarsäure, $2HO . C_8H_2O_6$, findet sich in manchen Pflanzen, wie z. B. in *Fumaria officinalis*, in dem isländischen Moos, in *Glaucium luteum* und in mehreren Schwämmen. Sie entsteht aus den Eiweisskörpern, durch Behandlung mit Königswasser. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen, glimmerähnlichen Schuppen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, sehr schwer in kaltem Wasser. Die Fumarsäure bildet mit Silberoxyd ein in Wasser unlösliches Salz, $2AgO . C_8H_2O_6$, welches beim Erhitzen wie Schiesspulver explodirt. Selbst die sehr verdünnten Lösungen von Fumarsäure fällen die Silberlösungen. Erhitzt man sie auf 200°, so verflüchtigt sie sich, ohne zuvor zu schmelzen, verwandelt sich aber dabei in die isomere Maleïnsäure, $2HO . C_8H_2O_6$, welche in farblosen Säulen krystallisirt, bei 130° schmilzt und in höherer Temperatur (bei 160°) unter

Entwickelung von Wasser sich in Maleïnsäureanhydrid, $C_8H_2O_6$, verwandelt, das bei 196° überdestillirt. Die Maleïnsäure ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen Blättchen. In Alkohol und Aether ist sie auch löslich. Wird sie längere Zeit auf der Temperatur von 130° erhalten, so verwandelt sie sich in eine krystallinische Masse von Fumarsäure. Dieselbe Verwandlung wird durch Erhitzen mit wässeriger Brom- oder Jodwasserstoffsäure bewirkt. In dieser Weise lassen sich diese isomeren Säuren abwechselnd in einander überführen. Eine dritte beiden isomere Säure, die Aconitsäure (276), lässt sich dagegen nicht in diese Säuren verwandeln.

Fumarsäure, sowie Maleïnsäure verwandeln sich bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in Bernsteinsäure. Mit Brom vereinigen sie sich direct, und liefern Bibrombernsteinsäure, $C_8H_4Br_2O_8$; die Maleïnsäure giebt jedoch neben dieser noch eine dieser isomere, als Isobibrombernsteinsäure bezeichnete Säure.

Wird Bibrombernsteinsäure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die Lösung gekocht, so scheidet sich, während die Lösung eine saure Reaction annimmt, nur wenig weinsaurer Baryt aus, sondern es entsteht ein leicht lösliches Barytsalz, woraus man nach Abscheidung des Baryts durch Schwefelsäure Monobrommaleïnsäure, $C_8H_3BrO_8$, erhält. Diese Säure krystallisirt leicht in halbkugelförmig vereinigten Prismen, schmilzt bei 125° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Entstehung derselben erklärt die Gleichung:

$$C_8H_4Br_2O_8 = C_8H_3BrO_8 + HBr.$$

Die Isobibrombernsteinsäure zerfällt schon beim Kochen mit Wasser, oder beim Erhitzen auf 180° in ähnlicher Weise, liefert aber dabei Isobrommaleïnsäure, $C_8H_3BrO_8$.

Diese schmilzt erst bei 160°, gleicht aber sonst der Brommaleïnsäure in den meisten Eigenschaften.

---

## Säurehydrate mit 12 Aeq. Sauerstoff.

Weinsäure: $2HO \,.\, C_8H_4O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_8H_2O_4}\\ h_2H_2\end{matrix}\right\}O_8$.

263. Die Weinsäure kommt in verschiedenen Früchten, namentlich aber in den Trauben vor. Sie entsteht aus Milchzucker und Gummi bei der Behandlung derselben mit Salpetersäure (neben Schleimsäure). Eine ihr gleich zusammengesetzte

Säure entsteht aus der Bibrombernsteinsäure und der Isobibrombernsteinsäure beim Kochen derselben mit Silberoxyd, oder Kalk und Wasser:

$$C_8H_4Br_2O_8 + 4HO = C_8H_6O_{12} + 2HBr.$$

Man stellt sie aus dem Weinstein dar, welcher sich bei dem Lagern junger Weine als eine dicke Kruste an die Fässer absetzt. Der Weinstein besteht hauptsächlich aus zweifach-weinsaurem Kali und weinsaurem Kalk, welche in dem Traubensafte gelöst waren, in der, nach der Gährung, alkoholhaltigen Flüssigkeit aber nicht mehr löslich sind und sich allmälig abscheiden. Der Weinstein wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, und heisst hierauf Weinsteinrahm. Dieser wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, wobei weinsaurer Kalk niederfällt und einfach-weinsaures Kali gelöst bleibt, welches man durch Zusatz von Chlorcalcium gleichfalls in unlöslichen weinsauren Kalk verwandelt. Der weinsaure Kalk wird mit Schwefelsäure zerlegt, und die gelöste Weinsäure durch Eindampfen und Erkalten der Lösung in Krystallen erhalten.

Die Weinsäure krystallisirt in farblosen, monoklinometrischen Prismen, schmeckt sauer und etwas bitter, und ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, nicht in Aether.

Die in Wasser gelöste Säure bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts.

264. Die Weinsäure erleidet in der Wärme einige merkwürdige Veränderungen. Auf 170° erhitzt, schmilzt sie und verwandelt sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in Metaweinsäure, welche für sich und in ihren Salzen der Weinsäure isomer ist und eine durchsichtige, glasartige Masse bildet. Erhitzt man die geschmolzene Weinsäure auf etwa 180°, so verliert sie Wasser, und bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur geht sie in Diweinsäure (Tartrilsäure), $C_{16}H_{10}O_{22}$, über deren Constitution sich durch das Schema $\left.\begin{matrix} C_8H_2O_4 \\ C_8H_2O_4 \\ h_4H_2 \end{matrix}\right\} O_{14}$ ausdrücken lässt. Sie krystallisirt nicht, so wenig wie ihre Salze. Erhitzt man Weinsäure rasch zum Schmelzen, bis sie nach einigen Minuten eine schwammige Masse bildet, so verliert sie 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in eine neue Säure, Tartrelsäure genannt, von der Formel $HO.C_8H_3O_9$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_2O_4 \\ hH \end{matrix}\right\} O_6$, welche zerfliesslich ist, und mit 1 Aeq. Basis

unkrystallisirbare Salze bildet. Erhitzt man dagegen die Weinsäure zuerst, bis sie sich aufbläht, und erhält sie hierauf längere Zeit bei einer Temperatur von 180°, so erhält man wasserfreie Weinsäure oder Weinsäureanhydrid, $C_8H_4O_{10}$, als ein weisses Pulver, das in kaltem Wasser sich nicht löst.

Beim Kochen mit Wasser, oder leichter noch beim Erwärmen mit Kalilauge, werden alle vorhergehenden Säuren wieder in Weinsäure zurück verwandelt.

265. Die Weinsäure bildet mit den Basen besonders zwei Reihen von Salzen, indem entweder 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff derselben durch Metalle vertreten werden. In einigen besonderen Fällen erhält man jedoch Salze, worin 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Metall vertreten sind. Von den 4 Atomen typischen Wasserstoffs, welche wir nach obigem Schema in der Weinsäure annehmen, sind daher nur zwei durch Metalle leicht vertretbar, und die Formeln dieser Salze lassen sich daher in folgender Weise schreiben, wenn wir durch h den nicht leicht durch Metall vertretbaren typischen Wasserstoff bezeichnen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\ h_2 . M_2\end{matrix}\right\}O_8}_{\text{sogenannte neutrale Salze}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\ h_2 . M . H\end{matrix}\right\}O_8}_{\text{sogenannte zweifachsaure Salze}}$$

Die Verbindungen der Weinsäure mit Antimonoxyd und Wismuthoxyd (sowie wahrscheinlich auch mit arseniger Säure und Borsäure) zeigen dagegen die Eigenthümlichkeit, dass in ihnen, namentlich wenn zugleich noch andere Metalle vorhanden sind, sämmtlicher typische Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann. Auch erhält man ein Bleisalz, durch Fällen von weinsaurem Bleioxyd mit ammoniakalischem essigsaurem Bleioxyd, welches bei 130° getrocknet, die Formel $4\,PbO . C_8H_2O_8$ hat.

Neutrales weinsaures Kali, $2KO . C_8H_4O_{10} + HO$, krystallisirt in wasserhellen Säulen des monoklinometrischen Systems, die hemiëdrisch ausgebildet, in Wasser sehr leicht, schwierig in Weingeist löslich sind. Alle Säuren scheiden aus der concentrirten Lösung des Salzes saures weinsaures Kali ab, weshalb man das Salz zweckmässig zur Entsäuerung der Weine anwendet.

Das zweifach-weinsaure Kali, $KO . HO . C_8H_4O_{10}$, das man Weinstein nennt, wird, wie oben (263) erwähnt, rein erhalten. Es bedarf 240 Thle. kaltes Wasser, aber nur 14 Thle.

kochendes Wasser zur Lösung. Beim Glühen liefert es eine kohlige Masse, aus der man mit Wasser reines kohlensaures Kali ausziehen kann.

Mit Natron bildet die Weinsäure gleichfalls ein neutrales und ein saures Salz; letzteres ist in Wasser viel leichter löslich als der Weinstein, weshalb man die Weinsäure als ein Mittel zur Unterscheidung von Kali und Natron anwenden kann.

Weinsaures Natron-Kali, $KO.NaO.C_8H_4O_{10} + 8HO$, auch Seignettesalz genannt, wird durch Neutralisation des Weinsteins mit kohlensaurem Natron erhalten, und bildet grosse, wasserhelle, rhombische Säulen, die hemiëdrisch ausgebildet sind. In Wasser sind sie leicht löslich.

Weinsaurer Kalk, $2CaO.C_8H_4O_{10} + 8HO$. Die Weinsäure giebt mit Kalkwasser einen weissen, flockigen Niederschlag, der schnell krystallinisch wird und sich in kaltem Wasser fast gar nicht löst.

In Säuren löst sich der weinsaure Kalk leicht auf und wird durch Neutralisation mit Ammoniak nicht wieder gefällt, weil derselbe in Ammoniaksalzen löslich ist. Nach längerem Stehen scheiden sich indessen Krystalle von weinsaurem Kalk aus, wenn die Lösung einigermaassen concentrirt war. Auch in kalter Kalilauge löst sich der weinsaure Kalk auf und scheidet sich beim Kochen als eine gallertartige Masse aus. Das Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für die Weinsäure und dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, $KO.SbO_3.C_8H_4O_{10} + HO$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\ h_2.SbO_2.K\end{matrix}\right\}O_8 + HO$. Dieses gewöhnlich Brechweinstein genannte Salz wird durch Kochen des gereinigten Weinsteins mit Antimonoxyd dargestellt, und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden, rhombischen Octaëdern aus, welche sich in 14 Thln. kaltem Wasser lösen. Der Brechweinstein wirkt schon in geringeren Gaben brechenerregend, in grösseren giftig. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten weinsauren Antimonoxyd-Kalis entspricht der Formel: $\left.\begin{matrix}C_8\overset{IV}{H_2}O_4\\ h_2(SbO_2)K\end{matrix}\right\}O_8$; nach dem Trocknen bei 200°, wobei 2 Aeq. Wasser weggingen, wird diese Formel aber: $\left.\begin{matrix}C_8\overset{IV}{H_2}O_4\\ \|\quad\downarrow\\ SbK\end{matrix}\right\}O_8$, so

dass sämmtlicher typischer Wasserstoff der Weinsäure durch Metalle vertreten ist.

Die Lösung des Brechweinsteins giebt, mit anderen Metalllösungen zusammengebracht, häufig krystallinische Niederschläge. Der in Silberlösung hervorgebrachte Niederschlag hat die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\ h_2(SbO_2)Ag\end{matrix}\right\} O_8$, nach dem Trocknen bei 160° aber, wobei er 2 Aeq. Wasser verliert, ist seine Formel: $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\ Sb.Ag\end{matrix}\right\} O_8$.

Boraxweinstein: $KO.BoO_3.C_8H_4O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\ h_2.BoO_2.K\end{matrix}\right\} O_8$. Verdampft man eine wässerige Lösung von 1 Thl. Borsäure und 2 Thln. Weinstein zur Trockne, so bleibt eine amorphe, weisse Masse zurück, welcher man durch Weingeist überschüssige Borsäure entziehen kann. Sie schmeckt stark sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, aus der Lösung scheiden Säuren weder Borsäure noch Weinstein ab.

Traubensäure: $2HO.C_8H_4O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\ h_2.H_2\end{matrix}\right\} O_8$.

266. Die der Weinsäure isomere und in vielen Beziehungen so ähnliche Traubensäure wurde bis jetzt nur selten aus manchen Sorten rohen Weinsteins (besonders italienischem) gewonnen. In geringer Menge findet sie sich jedoch fast immer im rohen Weinstein. Die Traubensäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in wasserhellen, schiefen, rhombischen Säulen, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten; sie ist in kaltem Wasser weit schwieriger löslich als die Weinsäure, ihre wässerige Lösung ist optisch unwirksam. Sie erleidet beim Erhitzen ähnliche Veränderungen wie die Weinsäure.

Die Traubensäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, welche denen der Weinsäure vollkommen entsprechen; sie sind aber nie hemiëdrisch ausgebildet wie letztere. Charakteristisch für die Traubensäure ist die Eigenschaft derselben, mit Kalk ein in Wasser und in Ammoniaksalzen fast unlösliches Salz zu bilden. So fällt Traubensäure die Gypslösung, der Niederschlag löst sich zwar in Salzsäure auf, wird aber daraus durch Ammoniak wieder gefällt.

## Antiweinsäure.

267. Neutralisirt man saures traubensaures Natron mit kohlensaurem Ammoniak, so krystalliren bei dem Erkalten grosse, hemiëdrisch ausgebildete Krystalle. Ein Theil derselben besitzt genau die Form des Seignettesalzes (265), andere sind ihnen zwar ähnlich, unterscheiden sich aber dadurch, dass bei ihnen andere hemiëdrische Flächen ausgebildet sind, so dass die einen Krystalle genau die Form des Spiegelbildes der anderen Krystalle haben. Sammelt man die einen Krystalle getrennt von den anderen, so findet man, dass die Säure derjenigen Krystalle, welche mit dem Seignettesalz vollkommen übereinstimmen, die gewöhnliche Weinsäure ist, und dass ihre Lösung die Polarisationsebene nach rechts dreht; die anderen Krystalle des Natronammoniakdoppelsalzes bewirken dagegen eine eben so grosse Drehung der Polarisationsebene nach links. Die darin enthaltene Säure, welche wir Antiweinsäure nennen, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsäure und die Traubensäure, und zeigt überhaupt für sich und in ihren Metallsalzen in Bezug auf Zusammensetzung, specifisches Gewicht, Löslichkeit und chemische Reaction nicht den geringsten Unterschied von der Weinsäure und ihren Salzen. Die einzigen Unterschiede, welche Weinsäure und Antiweinsäure und die entsprechenden Salze zeigen, sind folgende:

Beide krystallisiren in denselben Formen mit hemiëdrisch ausgebildeten Endflächen, und zwar so, dass gerade diejenigen Flächen der vollständigen Formen an der Weinsäure fehlen, welche an der Antiweinsäure ausgebildet sind, und umgekehrt, so dass beiderlei Krystalle ihr gegenseitiges Spiegelbild sind. Mit organischen Basen, welche auch circularpolarisirend wirken, geben die Weinsäure und Antiweinsäure Salze mit verschiedenen Eigenschaften. Die in Wasser gelöste Antiweinsäure dreht die Polarisationsebene eben so stark nach der Linken, wie die Weinsäure unter denselben Verhältnissen nach der Rechten. Bringt man Weinsäure und Antiweinsäure, oder ihre Salze, in wässeriger Lösung zusammen, so vereinigen sie sich wieder zu Traubensäure, und bei dem Abdampfen erhält man meistens Krystalle von traubensauren Salzen; nur das Natronammoniakdoppelsalz und das Natronkalidoppelsalz scheiden sich bei der Krystallisation in zweierlei Salze, nämlich in die der Weinsäure und Antiweinsäure. Durch Erhitzen von weinsaurem Cinchonin bis nahe an dessen Zersetzungstemperatur verwandelt sich

ein Theil der Weinsäure in Antiweinsäure, so dass aus dem erhitzten Salz Traubensäure erhalten werden kann.

Das traubensaure Ammoniak geht auf Zusatz von wenig Hefe in Gährung über; hierbei wird aber nur die Weinsäure zersetzt, während die Antiweinsäure unverändert bleibt, und durch Abdampfen für sich erhalten wird.

Es giebt endlich noch eine optisch inactive Weinsäure, welche in den meisten chemischen Eigenschaften mit der Traubensäure übereinstimmt, aber nicht in optisch wirksame Weinsäuren (wie die Traubensäure) sich spalten lässt. Sie entsteht aus der Bernsteinsäure (255), der Desoxalsäure, sowie bei mehrstündigem Erhitzen des weinsauren oder traubensauren Cinchonins auf 170°.

## Zersetzungsproducte der Weinsäure.

268. Weinsäure, Antiweinsäure und Traubensäure geben bei der trocknen Destillation dieselben Producte, welche alle nicht mehr circularpolarisirend wirken. Beim Erhitzen der Weinsäure über ihren Schmelzpunkt bläht sie sich stark auf, entwickelt erst Kohlensäure, Essigsäure, Aldehyd, Brenztraubensäure, wobei ein brauner Syrup bleibt, der bei höherer Temperatur Kohlenoxydgas, Brandöle und Brenzweinsäure entwickelt, während Kohle im Rückstand bleibt.

Die **Brenztraubensäure**, $C_6H_4O_6$, welche hierbei in reichlichster Menge auftritt, ist eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen nur theilweise unzersetzt flüchtig ist. Sie bildet mit 1 Aeq. Metalloxyd krystallinische Salze; beim Abdampfen der Lösungen in der Wärme hinterbleiben die Salze als gummiartige Massen.

Die Entstehung der Brenztraubensäure erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_8H_6O_{12} = C_6H_4O_6 + 2CO_2 + 2HO.$$

Die Brenztraubensäure zersetzt sich beim raschen Erhitzen in Brenzweinsäure und Kohlensäure:

$$2(C_6H_4O_6) = C_{10}H_8O_8 + 2CO_2.$$

**Nitroweinsäure: $C_8H_4X_2O_{12}$.**

269. Die Weinsäure löst sich in concentrirter Salpetersäure leicht auf und ein Zusatz von Schwefelsäure scheidet **Nitroweinsäure**, $C_8H_4X_2O_{12}$, in Gestalt einer kleisterartigen Masse

ab. Durch Abpressen und Krystallisiren aus lauem Wasser erhält man sie in seideglänzenden, farblosen Nadeln. Die Säure ist sehr unbeständig; schon in wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zerfällt sie besonders bei 30°, indem Stickstoffoxyd und Kohlensäure entweichen, in Tartronsäure, $2HO.C_6H_2O_8$, welche in grossen Krystallen erhalten und beim Kochen nicht zersetzt wird. Erhitzt man sie dagegen auf 180°, so entweicht Kohlensäure, und es bleibt ein glasartiger Rückstand von Glycolid, $C_4H_2O_4$:

$$C_6H_4O_{10} = C_4H_2O_4 + 2CO_2 + 2HO.$$

---

Chinasäure: $2HO.C_{14}H_{10}O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6O_4 \\ h_4H_2\end{matrix}\right\}O_8$.

270. Die Chinasäure findet sich in den Chinarinden, in dem Heidelbeerkraut, den Kaffeebohnen und wahrscheinlich in vielen Gräsern. Zu ihrer Darstellung zieht man die Chinarinde mit kochendem Wasser aus, fällt die organischen Basen mit etwas Kalk, hierauf durch mehr Kalkhydrat andere Stoffe, während der chinasaure Kalk in Lösung bleibt und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird. Den chinasauren Kalk löst man wieder in Wasser auf, fällt daraus durch basisch essigsaures Bleioxyd schwerlösliches chinasaures Bleioxyd, welches durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die reine Chinasäure liefert.

Die Chinasäure krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen, die der Weinsäure ähnlich sehen; sie schmilzt bei 155° und erstarrt beim Erkalten amorph. In höherer Temperatur verliert sie 2 Aeq. Wasser, die sie bei der Behandlung mit Basen wieder aufnimmt. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether.

Ihre Lösungen sind circularpolarisirend, links drehend.

Die chinasauren Salze sind in Wasser grösstentheils löslich; am leichtesten erhält man die Salze mit 1 Aeq. Metall, doch existiren auch Salze mit 2 Aeq. Metall, z. B. $2CuO.C_{14}H_{10}O_{10}$, sowie mit 4 Aeq. Metall, z. B. $4PbO.C_{14}H_8O_8$.

Die Chinasäure liefert bei der trocknen Destillation Wasser, Hydrochinon, Benzoësäure, salicylige Säure und Phenylsäure, wobei ein verkohlter Rückstand hinterbleibt.

Mit Jod, Phosphor und Wasser erhitzt, verwandelt sie sich in Benzoësäure.

Nimmt man Chinasäure ein, so enthält der Harn Hippursäure und es erscheint wahrscheinlich, dass die in dem Pferde- und Kuhharn enthaltene Hippursäure dem Chinasäuregehalt des Futters (Gras) dieser Thiere ihre Entstehung hauptsächlich verdankt.

## Zersetzungsproducte der Chinasäure.

### Chinon: $C_{12}H_4O_4$ oder $C_{12}H_4O_2 . O_2$.

271. Bei der Behandlung der Chinasäure oder ihrer Salze mit Schwefelsäure und Braunstein sublimirt ein flüchtiger, in schön gelben Blättchen krystallisirender Körper, welcher Chinon genannt wird. Es schmilzt beim Erwärmen schon unter 100°, sublimirt leicht, und hat einen eigenthümlichen, jodartigen Geruch. Es löst sich leicht in heissem Wasser mit dunkler Farbe, sowie auch in Alkohol oder Aether. Alkalien, auch Ammoniak, verwandeln es bei Luftzutritt in einen braunen oder schwarzen Körper, der der Melansäure (228) gleicht.

Das Chinon wird durch Chlor in eine Reihe von Substitutionsproducten verwandelt, die man auch durch Behandlung von Chinasäure mit einer Mischung von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Chlorgas in Arbutinlösung erhalten kann. Man hat hierbei $C_{12}H_3ClO_4$, $C_{12}H_2Cl_2O_4$, $C_{12}HCl_3O_4$ und $C_{12}Cl_4O_4$ erhalten. Letztere Verbindung, welche man schon früher unter dem Namen Chloranil kannte, entsteht auch bei dem Kochen von Salzsäure und chlorsaurem Kali mit vielen Körpern, wie Phenylsäure, Anilin, Indigo, Salicylsäure, Salicin, aber nicht aus den Benzoylverbindungen. Es krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Beim Kochen mit Kalilauge löst sich das Chloranil zu einer purpurnen Flüssigkeit auf, und auf Zusatz von Salzsäure scheiden sich rothe Blättchen von Bichlorchinonsäure (Chloranilsäure), $C_{12}H_2Cl_2O_8 = \left.\begin{matrix}C_{12}Cl_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$, aus. Die Verwandlung entspricht der Gleichung:

$$C_{12}Cl_4O_4 + 2(KO.HO) = C_{12}Cl_2H_2O_8 + 2KCl.$$

Die Säure ist zweibasisch und bildet mit 2 Aeq. Metall meist schwer lösliche Salze.

Hydrochinon: $C_{12}H_6O_4$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{II}{H_4}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$.

272. Es bildet sich bei der trocknen Destillation der Chinasäure, bei der Behandlung des Arbutins mit Säuren oder Fermenten, sowie auch bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf Chinon.

Zur Darstellung leitet man schweflige Säure zu in Wasser vertheiltem Chinon und dampft nach stattgefundener Lösung zur Krystallisation ein:

$$C_{12}H_4O_4 + 2SO_2 + 2HO = C_{12}H_6O_4 + 2SO_3.$$

Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen sechsseitigen Prismen oder in feinen Blättchen, die in Wasser, Alkohol, sowie in Aether leicht löslich sind, und süsslich schmecken. Es sublimirt beim gelinden Erwärmen unverändert.

Es wird durch Oxydationsmittel leicht in Chinon verwandelt; so durch verdünnte Salpetersäure, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Eisenchlorid, essigsaures Kupferoxyd, Silbersalze, in letzteren Fällen unter Abscheidung von Kupferoxydul oder Silber.

Wird bei diesen Oxydationen nur die Hälfte des Hydrochinons in Chinon übergeführt, so vereinigen sich beide zu dem sogenannten grünen Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4 + C_{12}H_4O_4 = C_{24}H_{10}O_8$, welches man auch durch Vermischen der Lösungen von Chinon und Hydrochinon zu gleichen Atomen darstellen kann. Es scheidet sich in glänzenden, goldgrünen Krystallen, ähnlich den Kolibrifedern, ab; in warmem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, wenig in kaltem Wasser.

Das Hydrochinon vereinigt sich mit Bleizucker zu einer krystallinischen Verbindung, $C_{12}H_6O_4 + 2C_4H_3PbO_4 + 3HO$; ebenso giebt es mit Schwefelwasserstoff eine in Wasser schwer lösliche, krystallinische Verbindung, $3C_{12}H_6O_4 + 2HS$, die leicht in ihre Bestandtheile zerfällt.

Durch Behandlung der gechlorten Chinone mit schwefliger Säure erhält man die entsprechenden gechlorten Hydrochinone, $C_{12}H_5ClO_4$, $C_{12}H_4Cl_2O_4$, $C_{12}H_3Cl_3O_4$ und $C_{12}H_2Cl_4O_4$, sämmtlich farblose, krystallinische Körper, die in Wasser um so weniger löslich sind, je mehr Chlor sie enthalten.

Binitrohydrochinon, $C_{12}H_4X_2O_4$, erhält man durch Zersetzung des Binitroarbutins mit verdünnter Schwefelsäure.

Es krystallisirt in goldgelben Blättchen, die in Ammoniak oder Kali sich mit intensiv violetter Farbe lösen.

---

## Säurehydrate mit 14 Aeq. Sauerstoff.

Citronsäure: $3HO.C_{12}H_5O_{11}$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_{12}H_4O_6}\\ hH_8\end{matrix}\right\}O_8$.

273. Die Citronsäure findet sich im freien Zustande in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, z. B. den Stachelbeeren, Johannisbeeren, den Vogelbeeren, und mit Metalloxyden vereinigt in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, den Krappwurzeln und einigen anderen Wurzeln. Sie wird im Grossen aus den Citronen dargestellt, indem man ihren Saft mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und den niederfallenden citronsauren Kalk durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Man filtrirt nun von dem schwefelsauren Kalk ab und dampft die Lösung ein, worauf bei dem Erkalten die Citronsäure in grossen, wasserhellen Säulen krystallisirt. Die Krystalle enthalten 2 Aeq. Krystallwasser. Sie verwittern an der Luft und verlieren bei 100° sämmtliches Krystallwasser.

Die Citronsäure löst sich sehr leicht in Wasser auf, sowie auch in Weingeist, aber nicht in Aether.

274. Die Citronsäure liefert mit den Basen drei Reihen von Salzen, in welchen entweder 1, 2 oder 3 Aeq. ihres Hydratwassers durch eine äquivalente Menge von Metalloxyden ersetzt sind. Von den neutralen Salzen (welche 3 Aeq. Metalloxyde enthalten) sind hauptsächlich die Alkalisalze in Wasser löslich. Von den übrigen sowohl die zweifach- wie die dreifachsauren.

Das neutrale citronsaure Kali, $3KO.C_{12}H_5O_{11}+2HO$, wird durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali beim freiwilligen Verdunsten in wasserhellen Nadeln erhalten, die an der Luft zerfliessen, in Alkohol aber unlöslich sind. Setzt man zu diesem Salz doppelt so viel Säure, als es enthält, und verdunstet bei 40°, so krystallisirt ein saures Salz,

$$KO.2HO.C_{12}H_5O_{11}+4HO,$$

in grossen durchsichtigen Säulen, die in kochendem Weingeist löslich sind. Neutralisirt man dagegen 2 Thle. Citronsäure mit kohlensaurem Kali und setzt hierauf 1 Thl. Citronsäure zu, so bleibt beim Verdunsten eine amorphe Masse des Salzes: $2KO.HO.C_{12}H_5O_{11}$.

Sättigt man eine Auflösung von Citronsäure mit Kalkmilch, so scheidet sich aus concentrirten Lösungen neutraler citronsaurer Kalk, $3\,CaO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 4\,HO$, als ein feines Krystallpulver aus. In verdünnteren Lösungen aber findet der Niederschlag erst beim Kochen statt. In der Kälte löst sich dann der Niederschlag wieder auf. Der citronsaure Kalk löst sich in Salzsäure und Essigsäure auf, und wird durch Ammoniak in der Kälte nicht wieder gefällt.

Das citronsaure Silberoxyd, $3\,AgO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$, fällt als ein weisser, flockiger Niederschlag, der in dem Lichte sich leicht schwärzt; im kochenden Wasser löst es sich und krystallisirt bei dem Erkalten.

275. Schmilzt man Citronsäure mit Kalihydrat, so zerfällt sie in Oxalsäure und Essigsäure nach der Gleichung:

$$C_{12}H_8O_{14} + 4\,KO = 2\,KO\,.\,C_4O_6 + 2\,(KO\,.\,C_4H_3O_3) + 2\,HO.$$

In wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zersetzt sich die Säure unter Schimmelbildung. Bei dem Erhitzen schmilzt die Citronsäure bei 150°, beim stärkeren Erhitzen bläht sie sich auf, entwickelt zuerst Wasser, Aceton und Kohlenoxydgas, während in der Retorte Aconitsäure bleibt, welche zuletzt eine weitere Zersetzung erleidet und in Citrakonsäure und Itakonsäure verwandelt wird.

276. Aconitsäure, $3\,HO\,.\,C_{12}H_3O_9$. Diese Säure kommt in verschiedenen Aconitumarten, sowie in *Equisetum fluviatile* fertig gebildet vor, und entsteht aus der Citronsäure, wie erwähnt, unter Austreten der Elemente von 2 Aeq. Wasser. Man stellt sie aus der Citronsäure am einfachsten dar, indem man sie vorsichtig erhitzt, bis ölartige Streifen in dem Retortenhals erscheinen, worauf man den Rückstand in Wasser löst, eindampft und durch Aether die Aconitsäure auszieht. Die Säure krystallisirt in weissen, warzenförmigen Krystallen, die geruchlos und von angenehm saurem Geschmack sind. Sie löst sich leicht in Wasser, sowie auch in Alkohol und Aether. Bei dem Erhitzen schmilzt sie bei 140° und zersetzt sich bei 160° in Kohlensäure, Itakonsäure und Citrakonsäure, welche überdestilliren und bei dem Erkalten erstarren.

Die aconitsauren Salze sind in Wasser meistens löslich, die neutralen, von der Formel $3\,MO\,.\,C_{12}H_3O_9$, krystallisiren selten, während die sauren Salze öfters in Krystallen erhalten werden.

277. Citrakonsäure, $2\,HO\,.\,C_{10}H_4O_6$. Man stellt diese Säure am einfachsten unmittelbar aus der Citronsäure dar,

indem man diese in einer Retorte stark erhitzt und das ölige Destillat nochmals rectificirt. Beim Stehen an der Luft krystallisirt die Citrakonsäure in farblosen vierseitigen Säulen. Die Säure schmilzt bei 80° und löst sich in Wasser sehr leicht auf. Erhitzt man sie in einer Retorte über ihren Schmelzpunkt, so destillirt zuerst Wasser und hierauf wasserfreie Citrakonsäure (Citrakonanhydrid), ohne Rückstand zu lassen, über, welche nach einiger Zeit sich wieder zu krystallinischem Citrakonsäurehydrat vereinigen. Die Citrakonsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale Salze, $2MO.C_{10}H_4O_6$, und saure Salze, $MO.HO.C_{10}H_4O_6$.

Die Entstehung der Citrakonsäure aus der Aconitsäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{12}H_6O_{12} = C_{10}H_6O_8 + 2CO_2.$$

278. Itakonsäure, $2HO.C_{10}H_4O_6$. Diese der Citrakonsäure isomere Säure erhält man gleichzeitig mit letzterer Säure bei der trocknen Destillation der Citronsäure, wobei sie durch Wasser, worin sie schwer löslich ist, von der beigemengten Citrakonsäure getrennt werden kann. Erhält man die Citrakonsäure längere Zeit bei 100°, so verwandelt sie sich in Itakonsäure. Die Itakonsäure krystallisirt in farblosen Rhombenoctaëdern, sie schmilzt bei dem Erhitzen bei 161° und wird in höherer Temperatur in wasserfreie Citrakonsäure und in Wasser zersetzt, welche beide überdestilliren.

Auch sie bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und saure.

279. Mesakonsäure, $2HO.C_{10}H_4O_6$. Diese dritte, den beiden vorhergehenden isomere Säure, entsteht aus der Citrakonsäure bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder concentrirter Jodwasserstoffsäure in der Wärme, wobei ein Theil derselben eine Zersetzung erleidet, während der Rest sich in die isomere Mesakonsäure verwandelt.

Die Mesakonsäure krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, bei 208° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Mit den Basen bildet auch sie neutrale und zweifachsaure Salze.

Durch ihren Schmelzpunkt, ihr Verhalten bei der Destillation, sowie ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser zeigen sich die drei letzten Säuren wesentlich von einander verschieden. Ihre nähere Constitution ist noch unbekannt, weshalb man die Ursache der Verschiedenheit derselben nicht kennt.

280. Itakonsäure, Citrakonsäure und Mesakonsäure sind der Maleïnsäure und Fumarsäure homolog und zeigen in manchen Beziehungen Analogie. Diese drei Säuren vereinigen sich bei der Behandlung mit Wasser und Natriumamalgam direct mit Wasserstoff und gehen in Brenzweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, über. Dieselbe Verwandlung findet beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in concentrirter Lösung auf 150° statt, wobei Jod abgeschieden wird.

Auch mit Brom vereinigen sie sich direct, und das dadurch entstehende Product besitzt die Zusammensetzung der Bibrombrenzweinsäure, $C_{10}H_6Br_2O_8$, aber jede der obigen drei Säuren giebt hierbei eine von den anderen in den Eigenschaften verschiedene Säure, welche je nach ihrem Ursprung als Citrabibrombrenzweinsäure (aus Citrakonsäure), Itabibrombrenzweinsäure (aus Itakonsäure) und Mesabibrombrenzweinsäure (aus Mesakonsäure) unterschieden wurden. Citrakonsäure und Itakonsäure vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwickelung, mit Brom, die Mesakonsäure muss man auf 60° erwärmen, wenn die Verbindung stattfinden soll. Die drei bromhaltigen Säuren unterscheiden sich von einander durch ihre Löslichkeit in Wasser, sowie ihre Zersetzung bei der Behandlung mit Basen, sie liefern aber mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht eine und dieselbe Brenzweinsäure.

Wird die Itabibrombrenzweinsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die Lösung gekocht, so verwandelt sie sich unter Bildung von Bromnatrium in eine neue als Akonsäure bezeichnete Säure:

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = C_{10}H_4O_8 + 2\,HBr.$$

Die Akonsäure, $C_{10}H_4O_8$, ist in Wasser sehr löslich, krystallisirbar und giebt mit 1 Aeq. Metall lösliche Salze.

Das akonsaure Natron, $NaO.C_{10}H_3O_7$, wird durch Kochen der mit überschüssigem kohlensaurem Natron versetzten Lösung von Itabibrombrenzweinsäure gebildet und krystallisirt in durchsichtigen, dünnen, rhombischen Tafeln.

Die Citrabibrombrenzweinsäure zersetzt sich, wenn sie bei Gegenwart von Basen gekocht wird, in Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und eine als Bromcrotonsäure bezeichnete Säure:

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = C_8H_5BrO_4 + 2\,CO_2 + HBr.$$

Die Bromcrotonsäure, $C_8H_5BrO_4$, krystallisirt in lan-

gen, platten, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln, schmilzt bei 65° und löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser. Sie ist unzersetzt flüchtig. Mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung behandelt, geht sie in Buttersäure über:

$$C_8H_5BrO_4 + 4H = C_8H_8O_4 + BrH.$$

Sie bildet mit 1 Aeq. Metall lösliche Salze.

Die Mesabibrombrenzweinsäure liefert beim Kochen mit überschüssigen Basen ebenfalls Bromcrotonsäure.

---

Mekonsäure: $3HO.C_{14}HO_{11}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}HO_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$.

281. Die Mekonsäure wurde nur in dem Opium gefunden und lässt sich mit Wasser daraus ausziehen. Man neutralisirt die Lösung mit gepulvertem Marmor und fällt durch Chlorcalcium mekonsauren Kalk aus, den man, in warmem Wasser vertheilt, durch Salzsäure zersetzt, worauf bei dem Erkalten die Mekonsäure, aber noch kalkhaltig, anschiesst. Sie muss daher nochmals mit Salzsäure behandelt werden, wodurch ihr der Kalkgehalt vollständig entzogen wird.

Die Mekonsäure krystallisirt in weissen, glimmerartigen Schuppen, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten, die bei 100° entweichen. Die Säure löst sich leicht in kochendem Wasser, aber schwierig in kaltem. In Alkohol und in Aether ist sie auch löslich.

Mit den Basen bildet sie verschiedene Salze, welche meist 1 oder 2 Aeq. Metalloxyde enthalten. Mit Silberoxyd bildet sie ein gelbes Salz, $3AgO.C_{14}HO_{11}$, sowie ein weisses, saures Salz, $2AgO.HO.C_{14}HO_{11}$.

Die Mekonsäure ist ausgezeichnet durch die blutrothe Färbung, welche sie mit Eisenoxydlösung hervorbringt. Diese Reaction gleicht derjenigen der Schwefelcyanmetalle, doch wird die Färbung nicht durch Goldchlorid zerstört, wie die des Schwefelcyaneisens.

282. Die Mekonsäure verwandelt sich schon beim Kochen mit Wasser, leichter mit verdünnter Salzsäure, unter Entwickelung von Kohlensäure in Komensäure, $C_{12}H_4O_{10}$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_4O_{14} = C_{12}H_4O_{10} + 2CO_2.$$

Dieselbe Zersetzung findet auch beim Erhitzen der trocknen Mekonsäure auf 200° statt. Erhitzt man die zuerst gebildete Komensäure stärker, so wird auch diese zerstört, und unter Entwickelung von Kohlensäure sublimirt Brenzkomensäure, $C_{10}H_4O_6$. Beide Säuren haben noch die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben.

Die Komensäure, $2HO.C_{12}H_2O_8$, ist zweibasisch, sie krystallisirt in farblosen, harten Körnern, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Mit den Basen bildet sie neutrale und zweifach-saure Salze.

Die Brenzkomensäure, $HO.C_{10}H_3O_5$, ist einbasisch, krystallisirt in wasserhellen, langen Nadeln, welche bei 120° schmelzen, aber schon bei 100° sich allmälig sublimiren lassen. Die Säure löst sich leicht in Wasser und in Alkohol auf und reagirt schwach sauer. Man kann sie in kaustischem Kali auflösen und erhält bei dem Erkalten wieder unverbundene Säure. Bei der Behandlung mit Brom liefert die Säure ein bromhaltiges Substitutionsproduct, $HO.C_{10}H_2BrO_5$.

---

## Säurehydrate mit 16 Aeq. Sauerstoff.

Zuckersäure: $2HO.C_{12}H_8O_{14}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{VI}{H_4}O_4\\ h_4H_2\end{matrix}\right\}O_{12}$.

283. Die Zuckersäure bildet sich bei dem Erhitzen von Zucker, Stärkmehl und ähnlichen Stoffen mit Salpetersäure bei wenig heftiger Einwirkung. Um sie darzustellen, erhitzt man 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure, bis die erste heftige Einwirkung stattgefunden hat, worauf man die Lösung längere Zeit bei einer Temperatur von 50° erhält. Man verdünnt zuletzt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kali und übersättigt mit Essigsäure, worauf nach einigen Tagen saures zuckersaures Kali in harten Krystallen anschiesst. Man neutralisirt dieses mit Kali, fällt mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd und zersetzt das niederfallende zuckersaure Kadmiumoxyd mit Schwefelwasserstoff, worauf man die Säure durch Eindampfen gewinnt. Die Zuckersäure hinterbleibt hierbei als eine gummiartige, spröde Masse, die schon bei 106° sich färbt und in höherer Temperatur vollständig zersetzt wird. Die

Säure löst sich sehr leicht in Wasser und zerfliesst schon an feuchter Luft; in Weingeist ist sie auch leicht löslich, schwierig in Aether. Die Zuckersäure bildet mit den meisten Basen zwei Reihen von Salzen, welche entweder 1 oder 2 Aeq. Metall enthalten; in manchen Metallsalzen, z. B. Bleisalzen, sind aber bis 6 Aeq. Wasserstoff durch Metall vertreten. Die 1 Aeq. Metall enthaltenden Salze sind meist löslich und reagiren sauer. Mischt man sie mit salpetersaurem Silberoxyd und setzt wenig Ammoniak zu, so scheidet sich beim Erwärmen Silber aus, welches die Gefässwand spiegelnd überzieht.

Schleimsäure: $2HO.C_{12}H_8O_{14}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4O_4\\h_4H_2\end{matrix}\right\}O_{12}$.

284. Die Schleimsäure ist der Zuckersäure isomer und entsteht bei der Zersetzung der meisten Gummiarten, sowie des Milchzuckers, mit Salpetersäure. Erwärmt man 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht, bis eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe beginnt, so scheiden sich beim Erkalten weisse, sandartige Krystalle von Schleimsäure aus, die schwach säuerlich schmecken. Die Schleimsäure ist selbst in kochendem Wasser schwierig löslich und unlöslich in Weingeist. Mit den Basen bildet sie neutrale und zweifachsaure Salze. Beim Erhitzen schmilzt die Säure und liefert unter Aufblähen ein Sublimat von Brenzschleimsäure, $C_{10}H_4O_6$, deren Bildung durch die Gleichung

$$C_{12}H_{10}O_{16} = C_{10}H_4O_6 + 2CO_2 + 6HO$$

dargestellt wird.

Brenzschleimsäure: $HO.C_{10}H_3O_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_3O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

285. Sie bildet sich bei der trocknen Destillation der Schleimsäure, sowie beim Kochen von Furfurol mit Silberoxyd und Wasser.

Sie krystallisirt in langen weissen Nadeln oder Blättern, schmilzt bei 134°, sublimirt aber schon bei 100°. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser oder in Weingeist. Mit 1 Aeq. Metall bildet sie meistens lösliche Salze. Das Ammoniaksalz liefert beim Erhitzen Dämpfe von Pyrrol.

Furfurol: $C_{10}H_4O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_3O_4\\H\end{matrix}\right\}$

286. Das Furfurol steht zur Brenzschleimsäure in dem Verhältniss, wie Aldehyd zur Essigsäure. Man erhält es durch Destillation von Kleie, Mehl, Sägespänen u. s. w. mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzinklösung. Es ist nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen, aus welchem Stoff das Furfurol seine Entstehung nimmt, aber wahrscheinlich aus einer Gummiart.

Destillirt man 1 Thl. Weizenkleie mit ihrem halben Gewicht Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, neutralisirt das Destillat mit Kali und rectificirt nochmals, so gehen mit dem Wasser Oeltropfen über, die man durch Chlorcalcium von Wasser befreit. Das so erhaltene Furfurol ist eine farblose, am Licht bald gelb und zuletzt braun sich färbende Flüssigkeit von 1,165 specif. Gewicht, die bei 163° siedet. Es löst sich in 12 Thln. Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether. Mit Ammoniak vereinigt es sich augenblicklich zu Furfuramid, $C_{30}H_{12}N_2O_6$:

$$3\,(C_{10}H_4O_4) + 2\,NH_3 = C_{30}H_{12}N_2O_6 + 6\,HO.$$

Das Furfurol nimmt bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff 2 Aeq. Schwefel unter Austritt von 2 Aeq. Sauerstoff auf, und geht in Thiofurfol, $C_{10}H_4O_2S_2$, über, das als krystallinisches weisses Pulver niederfällt.

Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser wird das Furfurol zu Brenzschleimsäure oxydirt:

$$C_{10}H_4O_4 + 2\,AgO = C_{10}H_4O_6 + 2\,Ag.$$

Aus den Algen erhält man durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein mit dem Furfurol isomeres und auch in dem Verhalten ähnliches Oel, Fucusol genannt. Vielleicht ist es mit dem Furfurol identisch.

---

## Doppelsäuren.

287. Durch Vereinigung zweier oder mehrerer Säuren entstehen häufig eigenthümliche gepaarte Säuren; wenigstens eine von den Säuren muss jedoch eine mehrbasische Säure sein. Wir haben schon in der Benzoglycolsäure (237) und der Benzomilchsäure (243) derartige Säuren kennen gelernt, und es ist wahrscheinlich, dass manche der complicirter

zusammengesetzten Säuren, wie die Aepfelsäure, Weinsäure, Citronsäure u. a., in ähnlicher Weise zusammengesetzt sind.

Wir wollen hier nur die durch Vereinigung von Schwefelsäure mit anderen Säuren entstehenden gepaarten Säuren im Zusammenhang beschreiben. Man erhält diese Säuren durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf organische Stoffe, einzelne jedoch auch bei Anwendung von Schwefelsäurehydrat. Sie sind im Allgemeinen sehr beständig und lassen sich mit Wasser ohne Zersetzung kochen; sie sind aber nicht flüchtig und zersetzen sich beim Erhitzen in höherer Temperatur. Durch Schmelzen mit Kalihydrat werden sie zersetzt, wobei sie schweflige Säure und andere Producte geben.

Man kann hiernach annehmen, dass, indem die Schwefelsäure bei der Entstehung der Verbindung zu schwefliger Säure reducirt wurde, eine Oxydation des Radicals der organischen Säure stattfand, und die Constitution der gepaarten Säuren wäre hiernach, wie wir an der Sulfoessigsäure zeigen wollen, durch folgende Schemata darstellbar:

$$2\,HO\,.\,C_4H_2O_4\,.\,2\,SO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}S_2O_2\\C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 \text{ oder } \left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Die Sulfoessigsäure enthält hiernach die Radicale der schwefligen Säure und der Glycolsäure; insofern letzteres wieder aus $C_2O_2$ und $C_2H_2$ gepaart angesehen werden kann, gelangen wir zu dem complicirten Schema:

$$\left.\begin{matrix}S_2O_2\\C_2O_2\\C_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_2O_2\\C_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Durch Behandlung mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung tritt der Schwefel als schweflige Säure und zum Theil selbst als Schwefelwasserstoff aus, während die ursprüngliche Säure wieder regenerirt wird.

Bei der weiteren Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure verlieren viele derselben Kohlensäure, unter Aufnahme von Schwefelsäure.

Die Sulfoessigsäure verwandelt sich hierbei in Disulfometholsäure, was man durch folgende Gleichung ausdrücken kann:

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_2O_2\\C_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + S_2O_4 \cdot O_2 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\C_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + C_2O_2 \cdot O_2.$$

Essigschwefelsäure (Sulfoessigsäure):

$$2\,HO \cdot C_4H_2O_4 \cdot 2\,SO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \cdot S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

288. Diese Säure entsteht bei der Mischung von Essigsäurehydrat mit wasserfreier Schwefelsäure. Man erhitzt das Gemisch der beiden Säuren, verdünnt mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt der essigschwefelsaure Baryt, $2\,BaO \cdot C_4H_2O_4 \cdot 2SO_3$, in kleinen, undurchsichtigen Blättchen. Löst man denselben in Wasser auf, was nur langsam geschieht, und fällt den Baryt genau durch Schwefelsäure aus, so wird die Essigschwefelsäure frei und durch Abdampfen der Lösung im leeren Raum in wasserhellen Säulen krystallisirt erhalten. Die Krystalle enthalten 3 Aeq. Krystallwasser; sie schmelzen bei 63° und lösen sich in Wasser sehr leicht auf. Die Säure ist sehr beständig, wird aber doch beim stärkeren Erhitzen zersetzt. Sie bildet mit den Basen neutrale, sämmtlich in Wasser lösliche Salze.

Benzoëschwefelsäure (Sulfobenzoësäure):

$$2\,HO \cdot C_{14}H_4O_4 \cdot 2\,SO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2 \cdot S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

289. Die Benzoëschwefelsäure bildet sich aus Benzoësäure und wasserfreier Schwefelsäure. Man verdünnt die Mischung beider Säuren mit Wasser und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, wobei der benzoëschwefelsaure Baryt in Wasser gelöst bleibt. Die concentrirte Lösung vermischt man mit Salzsäure, wodurch schwer löslicher, saurer benzoëschwefelsaurer Baryt abgeschieden wird, der durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. Fällt man aus der Lösung dieses Salzes den Baryt durch Schwefelsäure aus, so erhält man durch Abdampfen und Erkalten des Rückstandes die Benzoëschwefelsäure in Krystallen, die an feuchter Luft zerfliessen und beim Erhitzen erst über 100° zersetzt werden. Mit 2 Aeq. Basis bildet die Säure neutrale Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind, und mit 1 Aeq. Basis saure Salze, die meistens schwieriger sich lösen. Der neutrale benzoëschwefelsaure Baryt, $2\,BaO \cdot C_{14}H_4O_4 \cdot 2\,SO_3$, krystallisirt schwierig in feinen Kry-

stallen, während das saure Barytsalz, $BaO . HO . C_{14}H_4O_4 . 2SO_2$, wie oben erwähnt, leicht in Krystallen erhalten wird.

Durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wird die Sulfobenzoësäure in Nitrosulfobenzoësäure, $C_{14}H_3XO_2 . \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$, verwandelt, welche gleichfalls krystallisirt.

Durch Behandlung mit 2 Atomen Phosphorchlorid erhält man daraus Sulfobenzoylbichlorid, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2 . S_2O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$, als ölartige Flüssigkeit, welche von kaltem Wasser langsam, von kochendem rasch in Sulfobenzoësäure und Salzsäure verwandelt wird.

Bringt man dagegen zu 1 Atom der Säure nur 1 Atom Phosphorchlorid, und destillirt das entstandene Phosphoroxychlorid ab, so scheidet Wasser aus dem Rückstande ein weisses, krystallinisches Pulver ab, von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2 . S_2O_4\\HCl\end{matrix}\right\} O_2$, welches als Sulfobenzoylchlorid bezeichnet werden kann. Es ist in Aether löslich; kaltes Wasser verändert es nicht, kochendes Wasser verwandelt es allmälig in Sulfobenzoësäure und Salzsäure.

Zimmtschwefelsäure (Sulfozimmtsäure):

$$2HO . C_{18}H_6O_4 . 2SO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{18}H_6O_2 . S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4.$$

290. Die Säure kann durch Auflösen von Zimmtsäure in rauchender Schwefelsäure erhalten werden, und wird zuerst an Baryt gebunden. Nachdem das Barytsalz durch Umkrystallisiren rein erhalten worden ist, wird die Säure mit verdünnter Schwefelsäure von dem Baryt getrennt. Sie krystallisirt aus Wasser nicht, sondern bleibt bei dem Verdunsten ihrer Lösung als eine amorphe Masse zurück; aus der alkoholischen Lösung wird sie aber in Krystallen erhalten.

Mit 2 Aeq. Basis bildet die Säure neutrale Salze, und mit 1 Aeq. Basis saure Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind.

Bernsteinschwefelsäure (Sulfobernsteinsäure):

$$3HO . C_8H_3O_7 . 2SO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_8H_3O_4 . S_2O_4\\H_3\end{matrix}\right\} O_6.$$

291. Die Bernsteinschwefelsäure wird in derselben Weise wie die vorerwähnten Säuren dargestellt und bildet warzen-

förmige Krystalle von saurem Geschmack. Schon beim Kochen mit Wasser beginnt die Säure in freie Schwefelsäure und Bernsteinsäure zersetzt zu werden. Mit 3 Aeq. Basis bildet sie neutrale, meist in Wasser lösliche Salze. Man kennt ausserdem noch saure Salze, welche 2 Aeq. Basis enthalten.

Sulfophenylsäure (phenylschweflige Säure):

$$HO.C_{12}H_5O.S_2O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{12}H_5.S_2O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

292. Diese Säure bildet sich bei dem Erwärmen von Benzol (Phenylwasserstoff) mit rauchender oder concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt das Gemisch mit Wasser und sättigt die gelöste Säure mit Baryt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt das Barytsalz, $BaO.C_{12}H_5O.S_2O_4$, in zusammenhängenden Massen. Die Säure lässt sich durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Eindampfen krystallisirt erhalten.

Das Sulfophenylchlorür, $C_{12}H_5.S_2O_4.Cl$, wird durch Destillation eines sulfophenylsauren Salzes mit Phosphoroxychlorid als farblose, ölige Flüssigkeit von 1,378 specif. Gewicht erhalten. Es siedet bei 154°, löst sich in Alkohol, nicht in Wasser, wovon es nur langsam zersetzt wird. Durch Alkalien wird es schnell in sulfophenylsaures Salz und Chlormetall verwandelt.

Die Sulfophenylsäure ist von den vorhergehenden Doppelsäuren wesentlich dadurch verschieden, dass sie noch das primäre Radical Phenyl enthält und einbasisch ist.

Phenylschwefelsäure:

$$HO.C_{12}H_5O.2SO_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H.C_{12}H_5\end{matrix}\right\} O_4.$$

293. Die Phenylschwefelsäure (Carbolschwefelsäure), welche 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält als die vorhergehende Säure, bildet sich bei dem Vermischen von Phenylsäure (Carbolsäure) mit concentrirter Schwefelsäure. Durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt erhält man löslichen phenylschwefelsauren Baryt, $BaO.C_{12}H_5O.2SO_3 + 4HO$, welcher in Nadeln krystallisirt, und aus dem man die Säure durch Schwefelsäure abscheiden kann; sie zerfällt aber leicht in Schwefelsäure und Phenylsäure.

Die Phenylschwefelsäure entspricht in ihren Verhältnissen nicht sowohl den vorhergehenden Doppelsäuren, sondern den

sauren Verbindungen der Alkohole mit Schwefelsäure (Aetherschwefelsäuren).

294. Aehnliche Doppelsäuren hat man aus vielen anderen organischen Säuren dargestellt; so die Sulfopropionsäure, $2HO.C_6H_4O_4.2SO_2$; die Sulfobuttersäure, $2HO.C_8H_6O_4.2SO_2$; die Sulfosalicylsäure, $2HO.C_{14}H_4O_6.2SO_2$; die Sulfanisylsäure, $2HO.C_{16}H_6O_6.2SO_2$, welche wir hier nicht näher beschreiben wollen, da ihre Bildungsweise und Eigenschaften denen der vorhergehenden Säuren ähnlich sind.

Wir werden später (411) noch eine Reihe von gepaarten Schwefelsäuren beschreiben, welche nicht 2, sondern 4 Aeq. Schwefelsäure enthalten.

## II. Alkohole und deren Verwandlungen.

295. Eine sehr wichtige Classe von organischen Körpern, als deren Typus man den bei der Gährung des Zuckers entstehenden Wein-Alkohol betrachten kann, bezeichnet man mit dem Namen Alkohole. Sie enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und verhalten sich neutral gegen Lackmustinctur. Sie vereinigen sich direct mit Säuren zu neutralen und sauren Verbindungen, unter Austritt von Wasser.

Am besten sind die Alkohole durch die Eigenschaft charakterisirt, durch Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine organische Säure überzugehen. Es geschieht dies nicht immer gleichzeitig; man kann dem Alkohol zuerst 2 Aeq. Wasserstoff wegnehmen, wodurch man den sogenannten Aldehyd erhält; durch die Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff verwandelt sich der Aldehyd in eine Säure. Jedem Alkohol entspricht sonach eine Säure und ein Aldehyd, sowie man auch umgekehrt zu jeder Säure einen Alkohol annehmen kann.

Man kann die Alkohole als Hydrate organischer Oxyde betrachten, ähnlich wie man die Säuren zusammengesetzt ansehen kann. Der Weingeist (Aethyl-Alkohol) kann sonach als das Oxydhydrat des Radicals Aethyl ($C_4 H_5$) betrachtet werden, wonach seine rationelle Formel durch das Schema $C_4 H_5 O + HO$ ausgedrückt ist.

Das Glycol, $C_4H_6O_4$, lässt sich in gleicher Weise als $HO \cdot C_4H_4O_2$, das Glycerin, $C_6H_8O_6$, als $3HO \cdot C_6H_5O_3$ betrachten.

Der Typentheorie zufolge entspricht die Zusammensetzung der Alkohole den Grundformen

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2;\ \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_4;\ \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} O_6, \ldots\ldots\ldots$$

worin die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Alkoholradical vertreten ist.

Die Alkoholradicale enthalten keinen Sauerstoff und bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff; ihrem chemischen Charakter nach lassen sie sich mit den Metallen vergleichen, wie die Säureradicale den Metalloïden ähnlich sind.

Man hat bei ihnen einatomige, zweiatomige und dreiatomige Radicale zu unterscheiden, je nach der Anzahl der Wasserstoffäquivalente, welche das Atom derselben zu vertreten vermag.

296. Wir geben im Folgenden eine Uebersicht der jetzt gewöhnlich als Alkohole bezeichneten Verbindungen.

## Einatomige Alkohole.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methylalkohol (Holzgeist) . . . . | $C_2H_4O_2$ | oder | $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} O_2$ |
| Aethylalkohol (Weingeist) . . . | $C_4H_6O_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} O_2$ |
| Propylalkohol . . . . . | $C_6H_8O_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\} O_2$ |
| Butylalkohol . . . . . | $C_8H_{10}O_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\} O_2$ |
| Amylalkohol (Kartoffelfuselöl) . . | $C_{10}H_{12}O_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ |
| Capronylalkohol . . . . . | $C_{12}H_{14}O_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ |
| Oenanthylalkohol . . . . . | $C_{14}H_{16}O_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ |
| Caprylalkohol . . . . . | $C_{16}H_{18}O_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ |
| Cetylalkohol (Aethal) . . . . . | $C_{32}H_{34}O_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ |

Cerylalkohol (Cerotin) . . . . . $C_{54}H_{56}O_2$ oder $C_{54}H_{55}\}O$

Melissylalkohol (Melissin) . . . . $C_{60}H_{62}O_2$ „ $C_{60}H_{61}\}O$

---

Benzylalkohol . . . . . $C_{14}H_8O_2$ oder $C_{14}H_7\}O$

Cuminalkohol . . . . . $C_{20}H_{14}O_2$ „ $C_{20}H_{13}\}O$

Zimmtalkohol (Styron) . . . . . $C_{18}H_{10}O_2$ „ $C_{18}H_9\}O$

Allylalkohol (Acrylalkohol) . . . $C_6H_6O_2$ „ $C_6H_5\}O$

## Zweiatomige Alkohole.

Methylenalkohol . . . . . $C_2H_4O_4$ oder $C_2H_2\}O$

Aethylenalkohol . . . . . $C_4H_6O_4$ „ $C_4H_4\}O$

Propylenalkohol . . . . . $C_6H_8O_4$ „ $C_6H_6\}O$

Butylenalkohol . . . . . $C_8H_{10}O_4$ „ $C_8H_8\}O$

Amylenalkohol . . . . . $C_{10}H_{12}O_4$ „ $C_{10}H_{10}\}O$

---

Salicylalkohol (Saligenin) . . . . . $C_{14}H_8O_4$ oder $C_{14}H_6\}O$

Anisalkohol . . . . . $C_{16}H_{10}O_4$ „ $C_{16}H_8\}O$

## Dreiatomige Alkohole.

Glycerin . . . . . $C_6H_8O_6$ oder $C_6H_5\}O_6$

Ausserdem wird man hierher noch eine grosse Anzahl organischer Stoffe zu rechnen haben, deren Constitution jedoch noch zu wenig erforscht ist, wie z. B. Cholesterin, Camphol

Borneocampfer), Meconin, die Zuckerarten, Mannit, Quercit u. a. Man kennt endlich eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche als Alkoholradicale zu betrachten sind, ohne dass diese Alkohole jedoch für sich bekannt sind. Dahin gehört das Acetylen, $C_4H_2$; Allylen, $C_6H_4$, u. a., deren Alkohole $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_4$ noch nicht genauer bekannt sind.

## Einatomige Alkohole.

297. Wir betrachten zunächst die chemischen Verhältnisse der einatomigen Alkohole, später erst die der zwei- und dreiatomigen Alkohole.

Die Alkohole kommen in der Natur nicht fertig gebildet vor, aber Verbindungen der Alkoholradicale sind nicht selten, besonders häufig Methylverbindungen (z. B. im Gaultheriaöl, Caffeïn, Theobromin, Morphin, Sumpfgas u. a.). Der Wallrath und die Wachsarten bestehen aus Cetyl-, Ceryl- und Melissylverbindungen; das Styracin enthält das Radical Styracyl; in dem Senföl und Knoblauchöl ist das Radical Allyl enthalten.

Mehrere Alkohole entstehen bei der geistigen Gährung des Zuckers, in grösster Menge der Aethylalkohol, in kleinerer Menge Amylalkohol und in gewissen Fällen auch Butylalkohol und Capronylalkohol. Der Methylalkohol entsteht besonders bei der trocknen Destillation des Holzes, der Caprylalkohol bei der Zersetzung der Ricinölsäure mit Kalihydrat.

Die Alkohole lassen sich aus den Aldehyden durch Einwirkung von Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser erhalten; der gewöhnliche Aldehyd, $C_4H_4O_2$, liefert z. B. hierbei Aethylalkohol, $C_4H_6O_2$. Mehrere werden auch aus den Aldehyden durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung erhalten. Der Benzoëaldehyd, $C_{14}H_6O_2$, giebt z. B. Benzoëalkohol, $C_{14}H_8O_2$, und Benzoësäure:

$$2\,C_{14}H_6O_2 + KO\,.\,HO = C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_5KO_4.$$

Da die Aldehyde selbst aus den Säuren darstellbar sind, so kann man mithin die Alkohole aus den ihnen entsprechenden Säuren erhalten.

Die einatomigen Alkohole lassen sich ferner aus den zweiatomigen Kohlenwasserstoffen durch Vereinigung mit concen-

trirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erhalten. Die zuerst entstehende Verbindung liefert den freien Alkohol bei ihrer Zersetzung mit Wasser oder Kali.

Das Aethylen (Elayl), $C_4H_4$, liefert auf diese Weise Aethylalkohol, $C_4H_6O_2$.

Aus einem jeden dieser Alkohole leitet sich eine grosse Anzahl von Verbindungen ab, welche das unveränderte Alkoholradical enthalten, sowie ferner entfernter stehende Verwandlungsproducte, in denen das Alkoholradical selbst eine Veränderung erlitten hat.

Von Verbindungen der einatomigen Alkoholradicale führen wir folgende beispielsweise an:

| | | | Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ |
|---|---|---|---|
| Radical Aethyl . . . | $C_4H_5$ | oder | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ |
| Aethylamyl . . . . | $C_4H_5 + C_{10}H_{11}$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$ |
| Aethylwasserstoff . . | $C_4H_5 + H$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$ |
| Zinkäthyl . . . . . | $C_4H_5 + Zn$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}$ |
| Kaliumäthyl . . . . | $C_4H_5 + K$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}$ |
| Aethylchlorür . . . | $C_4H_5Cl$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ |
| Aethylbromür . . . | $C_4H_5Br$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}$ |
| Aethyljodür . . . . | $C_4H_5J$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\J\end{matrix}\right\}$ |
| Aethylcyanür . . . | $C_4H_5Cy$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cy\end{matrix}\right\}$ |
| Propionon . . . . . | $C_4H_5 + C_6H_5O_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_6H_5O_2\end{matrix}\right\}$ |

---

| | | | Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ |
|---|---|---|---|
| Aethyloxyd . . . . | $C_4H_5O$ | oder | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Aethylamyloxyd . . | $C_4H_5O + C_{10}H_{11}O$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alkohol . . . . . | $C_4H_5O + HO$ | oder | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Kaliumalkoholat . . | $C_4H_5O + KO$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Salpetersäureäther . | $C_4H_5O + NO_5$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Essigsäureäther . . | $C_4H_5O + C_4H_3O_3$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ |

---

Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ oder $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aethylsulfür . . . . | $C_4H_5S$ | oder | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$ |
| Aethylbisulfür . . . | $C_4H_5S_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_4$ |
| Mercaptan . . . . . | $C_4H_5S + HS$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$ |
| Mercaptide . . . . | $C_4H_5S + MS$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\M\end{matrix}\right\}S_2$ |
| Schwefelcyanäthyl . | $C_4H_5 + C_2NS_2$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cy\end{matrix}\right\}S_2$ |
| Aethylseleniür . . . | $C_4H_5Se$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Se_2$ |
| Selenmercaptan . . | $C_4H_5Se + HSe$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}Se_2$ |

---

Grundform $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aetherschwefelsäure | $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6$ | oder | $H \cdot \left.\begin{matrix}C_4H_5\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_4$ |
| Schwefelsäureäther . | $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}S_2O_6$ | „ | $2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_4$ |
| Aethyldithionsäure . | $C_4H_5O.S_2O_4 + HO$ | „ | $H \cdot \left.\begin{matrix}C_4H_5\\S_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$ |
| Aetheroxalsäure . . | $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}C_4O_6$ | „ | $H \cdot \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$ |
| Oxalsäureäther . . . | $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}C_4O_6$ | „ | $2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$ |

Aethersulfokohlensäure . . . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}C_2S_4$ oder $\left.\begin{matrix}H\,.\,C_4H_5\\C_2S_2\end{matrix}\right\}O_2\,S_2$

Oxalsäure-Aethylmethyläther . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}C_4O_6$ „ $\left.\begin{matrix}C_2H_3\,.\,C_4H_5\\C_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$

---

Grundform $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Aethylmeconsäure . $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2HO\end{matrix}\right\}C_{14}HO_{11}$ oder $\left.\begin{matrix}H_2\,.\,C_4H_5\\C_{14}HO_8\end{matrix}\right\}O_6$

Biäthylcyanursäure . $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}Cy_3O_3$ „ $\left.\begin{matrix}H\,.\,2\,C_4H_5\\Cy_3\end{matrix}\right\}O_6$

Cyanursäureäther . . $3\,C_4H_5O\,.\,Cy_3O_3$ „ $\left.\begin{matrix}3\,C_4H_5\\Cy_3\end{matrix}\right\}O_6$

Hieran reihen wir die Verbindungen des Aethyls mit Stickstoff, Phosphor, Arsen und vielen Metallen, wovon wir folgende anführen:

Aethylamin . . . . $C_4\,H_7\,N$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Diäthylamin . . . . $C_8\,H_{11}N$ „ $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$

Triäthylamin . . . . $C_{12}H_{15}N$ „ $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$

Triäthylphosphin . . $C_{12}H_{15}P$ „ $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}P$

Teträthylammoniumoxydhydrat . . $C_{16}H_{20}NO + HO$ „ $\left.\begin{matrix}N\,(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Phosphäthyliumoxydhydrat . . . . . $C_{16}H_{20}PO\,.\,HO$ „ $\left.\begin{matrix}P\,(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Arsenbiäthyl (Aethylkakodyl . . . . $(C_4H_5)_2As$ „ $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2As\\(C_4H_5)_2As\end{matrix}\right\}$

Arsentriäthyl . . . . $(C_4H_5)_3As$

Antimontriäthyl . . $(C_4H_5)_3Sb$

Antimontetrāthyloxydhydrat . . . . . $(C_4H_5)_4SbO + HO$ oder $Sb\left(\begin{matrix}(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right)O_2$

Wismuthtriäthyl . . $(C_4H_5)_3Bi$

Wismuthäthylchlorür $C_4H_5Bi . Cl_2$

Quecksilberäthylchlorür $C_4H_5Hg_2 . Cl$

Quecksilberbiäthyl . $(C_4H_5)_2Hg_2$.

Ferner lassen sich die Alkoholradicale an die Stelle von Wasserstoff in viele organische Basen oder Amide einführen.

298. Von den im Vorhergehenden angeführten Verbindungen der Alkoholradicale wollen wir besonders die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten und die Aethersäuren hervorheben. Erstere sind neutrale, flüchtige, meist flüssige oder doch leicht schmelzbare Stoffe. Säuren verändern sie nicht, im Gegentheil begünstigen starke Säuren die Entstehung derselben, aber Alkalien (oder überhaupt starke Basen) zersetzen sie unter Ausscheidung des Alkohols in ein Metallsalz der darin enthaltenden Säure. In Wasser sind sie meistens unlöslich oder doch schwer löslich, in Weingeist oder Aether leicht löslich.

Man kann sie ihrer Zusammensetzung nach mit den Salzen der Säuren vergleichen, und sie enthalten ebensoviele Aequivalente des Alkoholradicals, wie Metalle in den neutralen Salzen. Die einbasischen Säuren geben daher neutrale Aetherarten mit 1 Aeq. Alkoholradical, die zweibasischen Säuren mit 2 Aeq., die dreibasischen Säuren mit 3 Aeq. Alkoholradical. Ihre Constitution entspricht der der Salze; man hat z. B. folgende Aetherarten ein-, zwei- und dreibasischer Säuren:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Essigsäure-Methyläther | $C_4H_3O_3 + C_2H_3O$ | oder | $C_4H_3O_2$ | $\left.\begin{matrix}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Essigsaures Kali . . . | $C_4H_3O_3 + KO$ | „ | $C_4H_3O_2$ | $\left.\begin{matrix}\\K\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Bernsteinsäure-Aethyläther . . . . . | $C_8H_4O_6 + 2C_4H_5O$ | „ | $C_8H_4O_4$ | $\left.\begin{matrix}\\2C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$ |
| Bernsteinsaures Kali . | $C_8H_4O_6 + 2KO$ | „ | $C_8H_4O_4$ | $\left.\begin{matrix}\\2K\end{matrix}\right\}O_4$ |
| Citronensäure-Methyläther . . . . . | $C_{12}H_5O_{11} + 3C_2H_3O$ | „ | $C_{12}H_5O_8$ | $\left.\begin{matrix}\\3C_2H_3\end{matrix}\right\}O_6$ |
| Citronensaures Kali . . | $C_{12}H_5O_{11} + 3KO$ | „ | $C_{12}H_5O_8$ | $\left.\begin{matrix}\\3K\end{matrix}\right\}O_6$ |

Diese neutralen Aetherarten entstehen häufig beim Zusammenbringen der Säure mit den Alkoholen, besonders der stärkeren Säuren; ihre Bildung wird durch eine höhere Temperatur begünstigt; es wird hierbei Wasser frei. Oxalsäure und Methylalkohol vereinigen sich z. B. beim Erwärmen zu Oxalsäure- Methyläther, nach der Gleichung:

$$C_4H_2O_8 + 2C_2H_4O_2 = C_8H_6O_8 + 4HO.$$

Schwächere Säuren bilden solche Aetherarten nur, wenn man der Mischung der Säure mit dem Alkohol eine stärkere Mineralsäure zusetzt, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure oder das Gemenge beider über 100° erhitzt. Man kann dann durch Zusatz von Wasser die gebildete Aetherart abscheiden und sie durch Destillation über Magnesia oder Bleioxyd von beigemengter Säure befreien. Leitet man z. B. in eine Lösung von Benzoësäure in Weingeist Chlorwasserstoffsäuregas und erwärmt einige Zeit, so entsteht Benzoësäure-Aethyläther, der durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden kann. Die Verbindung entsteht hierbei nicht unmittelbar bei der Berührung von Benzoësäure mit Alkohol, sondern es bedarf der Gegenwart von Salzsäure (oder Schwefelsäure) und einer gewissen Zeit. Ausserdem wird hierbei niemals die ganze Menge der Säure in die Aetherart verwandelt, sondern es bleibt eine gewisse Menge davon unverbunden.

Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Aetherarten ist die Behandlung der Silbersalze der Säuren mit den Jodüren der Alkoholradicale, wobei Jodsilber entsteht, während die Stelle des Silbers in dem Salz durch das Alkoholradical eingenommen wird. Pyrophosphorsaures Silberoxyd giebt beim Erwärmen mit Aethyljodür Pyrophosphorsäure- Aethyläther und Jodsilber:

$$PO_7Ag_2 + 2C_4H_5J = PO_7(C_4H_5)_2 + 2AgJ.$$

Auch durch Destillation eines Gemenges von ätherschwefelsaurem Kali mit den Alkalisalzen vieler Säuren erhält man die flüchtigen neutralen Aetherarten; essigsaures Kali und ätherschwefelsaures Kali geben schwefelsaures Kali und Essigsäure-Aether, der sich verflüchtigt:

$$C_4H_3KO_4 + S_2O_8 \cdot C_4H_5 \cdot K = S_2O_8K_2 + C_8H_8O_4.$$

Neutrale Aetherarten bilden sich endlich noch sehr leicht beim Zusammenkommen der Chloride der Säureradicale mit den Alkoholen.

Benzoylchlorid und Weingeist geben leicht Benzoësäureäther und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_{14}H_5O_2Cl + C_4H_6O_2 = C_{18}H_{10}O_4 + HCl.$$

299. Die Aethersäuren entsprechen in ihrer Zusam-

mensetzung den sauren Metallsalzen der mehrbasischen Säuren, wenn man darin die Metalle durch eine äquivalente Anzahl von Alkoholradicalen vertreten denkt:

| | | |
|---|---|---|
| Aetherschwefelsäure . . . | $2\,S\,O_3$ | $\begin{matrix}C_4\,H_5\,O\\H\,O\end{matrix}$ od. $\begin{matrix}S_2\,O_4\\H\,.\,C_4\,H_5\end{matrix}\Big\}\,O_4$ |
| Saures schwefelsaures Kali | $2\,S\,O_3$ | $\begin{matrix}K\,O\\H\,O\end{matrix}$ „ $\begin{matrix}S_2\,O_4\\H\,.\,K\end{matrix}\Big\}\,O_4$ |
| Amyläthercitronsäure | $C_{12}H_5O_{11}$ | $\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2\,H\,O\end{matrix}$ „ $\begin{matrix}C_{12}H_5\,O_8\\H_2\,.\,C_{10}H_{11}\end{matrix}\Big\}\,O_6$ |
| Saures citronsaures Kali . . . . . | $C_{12}H_5O_{11}$ | $\begin{matrix}K\,O\\2\,H\,O\end{matrix}$ „ $\begin{matrix}C_{12}H_5\,O_8\\H_2\,.\,K\end{matrix}\Big\}\,O_6$ |

Die Aethersäuren entstehen gewöhnlich schon beim Digeriren der Säurehydrate oder der wasserfreien Säuren mit den Alkoholen, die Bildung der schwächeren Aethersäuren wird durch Gegenwart stärkerer Mineralsäuren gleichfalls begünstigt. Sie vereinigen sich mit den Basen und sättigen sie; überschüssige Alkalien zerlegen sie öfters, doch nicht immer, in ein Alkalisalz und den Alkohol.

Methyläthersalicylsäure wird z. B. durch überschüssiges Kali in salicylsaures Kali und Methylalkohol zerlegt.

300. Die Verbindungen der Alkoholradicale mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Selen sind gleichfalls flüchtige, neutrale Körper, meist Flüssigkeiten, oder leicht schmelzbare feste Körper. Sie entstehen ähnlich wie die neutralen Aetherarten; entweder durch Behandlung der Alkohole mit den Wasserstoffsäuren, oder durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel-, Selenkalium. Sie werden meistens nicht durch Säuren, aber durch Alkalien zersetzt.

301. Eigenthümliche Verhältnisse zeigen die Cyanverbindungen der Alkoholradicale. Sie lassen sich durch doppelte Zersetzung aus den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale mit Cyankalium, sowie auch durch Destillation von Cyankalium mit den ätherschwefelsauren Salzen darstellen, liefern aber, bei ihrer Zersetzung durch Alkalien oder Säuren, weder Alkohole noch Cyanverbindungen, sondern Ammoniak und eine Säure. Das Cyanäthyl, $C_4H_5\,.\,C_2N$, geht beim Kochen mit Säuren oder Kalilauge, unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser, in Propionsäure und Ammoniak über:

$$C_4H_5\,.\,C_2N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3.$$

Umgekehrt kann man aus den Ammoniaksalzen der ein-

basischen Säuren durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure die Cyanverbindungen der Alkoholradicale erhalten.

302. Auch die Verbindungen des Tellurs mit den Alkoholradicalen sind von den Schwefelverbindungen derselben wesentlich verschieden. Sie vereinigen sich nämlich direct mit Chlor, Brom oder Jod und verhalten sich überhaupt ähnlich wie die Metallverbindungen der Alkoholradicale, weshalb wir sie mit diesen später beschreiben werden.

Die Verbindungen des Stickstoffs und Phosphors mit den Alkoholradicalen besitzen den Charakter von organischen Basen, unter welchen wir sie näher kennen lernen werden.

303. Verwandlungen der Alkohole. Durch Substitution leiten sich aus den Alkoholradicalen neue secundäre Radicale ab, welche zum Theil den primären Radicalen entsprechende Verbindungsverhältnisse zeigen. Besonders durch Chlor lässt sich der Wasserstoff der Alkoholradicale theilweise oder ganz vertreten. In dem Methylchlorür, $C_2H_3Cl$, kann man z. B. 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzen; wodurch das Monochlormethylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$, das Bichlormethylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_2H\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl$, und das Trichlormethylchlorür oder der Zweifach-Chlorkohlenstoff, $C_2Cl_4$, entstehen.

Durch Oxydationsmittel werden die Alkohole zuerst in Aldehyde und später in die entsprechenden Säuren verwandelt. Bei dem Uebergang in Aldehyde werden ihnen 2 Aeq. Wasserstoff entzogen, während bei der Verwandlung in Säuren ausserdem noch 2 Aeq. Sauerstoff eintreten. Der Aethylalkohol, $C_4H_6O_2$, geht durch Oxydationsmittel in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, später in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über. Das Radical Aethyl, $C_4H_5$, wird hierbei, indem 2 Aeq. Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt werden, in das Radical Acetyl, $C_4H_3O_2$, verwandelt. Man kann daher aus jedem Alkohol die entsprechende Säure, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthält, darstellen.

Ferner kann man aus jedem Alkohol noch eine andere Säure darstellen, welche 2 Aeq. Kohlenstoff mehr enthält, indem man die Cyanverbindung des Alkoholradicals durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Kali in der Wärme zersetzt (301).

Methylalkohol (Methyloxydhydrat):

$$C_2H_3O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

304. Der Methylalkohol, gewöhnlich Holzgeist genannt, entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes; Verbindungen des Radicals Methyl, aus denen man Holzgeist darstellen kann, kommen in der Natur fertig gebildet vor, z. B. in dem Gaultheriaöl, dem Brucin, Caffeïn und der Vulpinsäure.

Man gewinnt den Holzgeist, indem man die bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene wässerige Flüssigkeit, welche neben dem Methylalkohol Essigsäure, Aceton, brenzliche Oele und andere Stoffe enthält, mit Kalk neutralisirt und abermals destillirt. Dieser käufliche Holzgeist wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, welches mit dem Methyloxydhydrat sich verbindet, so dass man die übrigen Substanzen durch Erhitzen im Wasserbade verflüchtigen kann, worauf der Rückstand, nach Zusatz von Wasser, beim Erhitzen Methylalkohol überdestilliren lässt, den man durch mehrmalige Rectification über Aetzkalk wasserfrei erhält. Am reinsten stellt man aber denselben aus käuflichem Holzgeist dar, indem man aus diesem zuerst oxalsaures Methyloxyd gewinnt, welches mit Kali zerlegt reines Methyloxydhydrat liefert.

Der Methylalkohol ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht bei + 4°, er siedet bei 60,5° und mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Er ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer Flamme. Durch den Sauerstoff der Luft wird er bei Gegenwart von Platinschwarz in Ameisensäure verwandelt.

Dieselbe Verwandlung erleidet er durch Braunstein und Schwefelsäure, oder beim Erhitzen mit Kalikalk, in letzterem Falle unter Freiwerden von Wasserstoffgas:

$$C_2H_4O_2 + 2HO = C_2H_2O_4 + 4H.$$

Methyläther (Methyloxyd):

$$C_2H_3O \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2.$$

305. Man erhält den Methyläther durch Behandlung von Holzgeist mit (4 Thln.) concentrirter Schwefelsäure; man destil-

lirt das Gemenge und leitet die Dämpfe durch Kalilauge, welche schweflige Säure und andere Stoffe zurückhält, und verdichtet das entweichende Gas in einer Kältemischung.

Der Methyläther ist ein farbloses Gas von ätherischem Geruch, das bei — 21° sich zu einer Flüssigkeit verdichtet. Wasser löst 37 Volume desselben, Weingeist und Holzgeist noch mehr.

Das specif. Gewicht des Gases ist 1,617; nach der Formel $C_2H_3O$ wäre es auf 2 Volume condensirt, nach der anderen Formel $C_4H_6O_2$ aber auf 4 Volume.

Methyl: $C_2H_3$ oder $\left.\begin{matrix}\dot{C}_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}$

306. Das Radical, welches diesen Verbindungen zu Grunde liegt, wird durch Zersetzung des Jodmethyls mittelst Zink, sowie durch die Zersetzung des essigsauren Kalis mittelst des galvanischen Stroms gewonnen. Um es darzustellen, schliesst man Jodmethyl mit Zink in eine Glasröhre ein und erhitzt dieselbe auf etwa 150°, wobei das Jod sich mit Zink vereinigt und das Methyl abgeschieden wird. Bei dem Oeffnen der Röhren entweicht das Methyl als Gas mit grosser Heftigkeit; es ist geruchlos, in Wasser wenig löslich, etwas mehr in Alkohol. Angezündet brennt es mit blauer Flamme. Das specif. Gewicht des Gases ist 1,036, wonach der Formel $C_2H_3$, 2 Vol. entsprechen. Das Methyl verbindet sich weder mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, noch auch im Dunkeln mit Chlor; in dem Lichte wird es von Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in eine substituirte Chlorverbindung verwandelt. Es verhält sich in dieser Beziehung wie der freie Wasserstoff, mit dem es auch in seinen Verbindungen viele Aehnlichkeit zeigt, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass das Chlor nicht unmittelbar sich mit ihm vereinigt, sondern es vielmehr in Folge der grösseren Verwandtschaft des Chlors zu Wasserstoff zersetzt.

## Neutrale Methylätherarten.

307. Einbasische Säuren geben mit 1 Aeq. Methyloxyd, zweibasische Säuren mit 2 Aeq. Methyloxyd und dreibasische Säuren mit 3 Aeq. Methyloxyd neutrale Verbindungen, von welchen wir einige Beispiele näher beschreiben wollen.

Salpetersäure-Methyläther (salpetersaures Methyloxyd), $C_2H_3O.NO_5$ oder $\left.\begin{matrix}N\,O_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, erhält man bei der Destillation eines Gemenges von Salpeter, Schwefelsäure und Holzgeist als eine farblose, in Wasser wenig lösliche, schwere Flüssigkeit, bei 66° siedend. Der Dampf desselben detonirt bei 150°.

Salpetrigsäure-Methyläther (salpetrigsaures Methyloxyd), $C_2H_3O.NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}N\,O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht bei dem Einleiten von salpetriger Säure in Methylalkohol (sowie bei der Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure). Es ist eine bei — 12° siedende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm riechendes Gas.

Schwefelsäure-Methyläther (schwefelsaures Methyloxyd), $C_2H_3O.SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\2\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Destillation von 1 Thl. Holzgeist mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure als ein farbloses Oel von knoblauchartigem Geruch erhalten. Sein specif. Gewicht ist 1,234, sein Siedepunkt 188°. Durch Wasser wird es langsam, durch Alkalien sogleich, in Holzgeist und Methyloxydschwefelsäure zersetzt.

Das schwefelsaure Methyloxyd lässt sich durch Erhitzen mit anderen Salzen in eine Reihe von anderen Methylverbindungen verwandeln. So liefert es z. B. beim Erhitzen mit ameisensaurem Natron, ameisensaures Methyloxyd und schwefelsaures Natron:

$$C_2H_3O.SO_3 + NaO.C_2HO_3 = C_2H_3O.C_2HO_3 + NaO.SO_3$$

Mit Chlornatrium destillirt, erhält man Chlormethyl und schwefelsaures Natron:

$$C_2H_3O.SO_3 + NaCl = C_2H_3Cl + NaO.SO_3.$$

Das schwefelsaure Methyloxyd verhält sich daher, wie man aus diesen Beispielen sieht, bei dem Erhitzen wie ein schwefelsaures Salz einer unorganischen Basis.

Ameisensäure-Methyläther (ameisensaures Methyloxyd), $C_2H_3O.C_2HO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, wird, wie vorher erwähnt, durch Erhitzen von schwefelsaurem Methyloxyd mit ameisensaurem Natron, in dem Destillate als eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten, die bei etwa 36° kocht.

Essigsäure-Methyläther, $C_2H_3O \cdot C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, lässt sich wie die vorhergehende Verbindung darstellen, wenn man statt ameisensauren Natrons essigsaures Natron nimmt, ist aber auch in dem rohen Holzgeist fertig gebildet enthalten und unter dem Namen Mesit sonst beschrieben worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0,908 specif. Gewicht bei 21°, welche bei 55,7° siedet.

Oxalsäure-Methyläther (oxalsaures Methyloxyd), $C_2H_3O \cdot C_2O_3$ oder $2\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure im Destillate als krystallinische Masse erhalten, die bei 53° schmilzt und bei 165° siedet. Durch kochendes Wasser, leichter noch durch Alkalien, wird dasselbe in Holzgeist und Oxalsäure zerlegt.

Citronensäure-Methyläther (citronensaures Methyloxyd), $3\,C_2H_3O \cdot C_{12}H_5O_{11}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\3\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_6$. Man stellt diese krystallinische Verbindung durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung von Citronensäure in Holzgeist dar, wobei man zuletzt die Flüssigkeit destillirt, und das bei 90° Uebergehende für sich sammelt.

Cyansäure-Methyläther, $C_2H_3O \cdot C_2NO$ oder $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, sowie Cyanursäure-Methyläther, $3\,C_2H_3O \cdot C_6N_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}3\,C_2N\\3\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_6$, werden durch Destillation von methyloxydschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali erhalten, indem ein Theil der ersteren Verbindung unter Verdreifachung ihres Moleküls in die letztere übergeht. Erstere ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, letztere bildet Krystalle, die bei 140° schmelzen und bei 250° sieden. Beim Kochen mit Kali verwandeln sich beide in Kohlensäure und Methylamin, $C_2H_5N$, welches gasförmig entweicht.

## Methyläthersäuren.

308. Wir führen folgende saure Methylverbindungen an:

Methylätherkohlensäure ist nur in Verbindung mit Baryt bekannt, $BaO \cdot C_2H_3O \cdot 2\,CO_2$ oder $Ba\,.\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$. Sie wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von Baryt in was-

serfreiem Holzgeist trockne Kohlensäure einleitet, wobei das Salz in perlmutterglänzenden Schuppen niederfällt. Durch Wasser wird es leicht in Holzgeist und zweifach-kohlensauren Baryt zersetzt.

Methyläther-Schwefelsäure (Methyloxydschwefelsäure), $HO.C_2H_3O.2SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H.C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$. Mischt man 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt hierauf mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, aber ein anderes Barytsalz bleibt in Lösung und lässt sich durch Abdampfen in Krystallen gewinnen. Diese Krystalle sind methyläther-schwefelsaurer Baryt, $BaO.C_2H_3O.2SO_3 + 2HO$. Löst man dieses Salz in Wasser auf, und fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure aus, so erhält man beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum die Methylätherschwefelsäure in weissen, sauren Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, weniger in Weingeist. Durch Neutralisation mit Metalloxyden kann man aus der Säure die übrigen methyl-ätherschwefelsauren Salze darstellen, die in Wasser löslich sind.

Methyldithionsäure (methyläther-schweflige Säure), $HO.C_2H_3O.S_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_3\\H.C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$. Man kann diese Säure entweder als eine gepaarte Verbindung des Methyls betrachten, oder auch als eine Verbindung von Methyloxyd mit schwefliger Säure, $HO.C_2H_3O.2SO_2$. Die Säure wird durch Behandlung von Zweifach-Schwefelmethyl oder Schwefelcyanmethyl mit Salpetersäure am leichtesten erhalten. Sie ist aber besonders dadurch interessant, dass man sie aus rein unorganischen Stoffen gewinnen kann. Bringt man nämlich Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlorgas zusammen, so bildet sich allmälig ein krystallinischer Körper von der Formel $C_2Cl_4S_2O_4$ (Trichlormethyldithionchlorid), welcher, mit verdünntem Kali behandelt, ein Kalisalz von der Formel $KO.C_2Cl_3S_2O_5$ neben Chlorkalium liefert. Die Säure dieses Salzes ist die Trichlormethyldithionsäure, aus welcher durch Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stroms nach einander 1, 2 oder alle 3 Aeq. Chlor entfernt und durch Wasserstoff ersetzt werden können. Man erhält so zuletzt die Methyldithionsäure als eine stark saure, dicke Flüssigkeit, welche bis auf 130° erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Die Säure erleidet weder

durch Chlor noch durch concentrirte Salpetersäure eine Ve
änderung. Mit 1 Aeq. Basis bildet sie neutrale lösliche Salz

Methyläther-Salicylsäure (salicylsaures Methyloxy
$C_2H_3O.C_{14}H_5O_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H.C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$, findet sich in dem Oel d
*Gaultheria procumbens*, lässt sich aber auch durch Destillati
von Holzgeist, Salicylsäure und Schwefelsäure darstellen. S
ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch u
1,18 specif. Gewicht, die bei 222° siedet. Sie vereinigt si
mit allen Metalloxyden zu meist löslichen und krystallisirbar
Salzen. Durch kochende Kalilauge wird die Verbindung
dessen, ähnlich wie die übrigen Methyloxydverbindungen,
Holzgeist und Salicylsäure zerlegt. Die Methyläthersalicylsä
ist mit der Anisylsäure isomer und liefert auch wie diese be
Erhitzen mit Aetzbaryt Anisol (233).

## Haloïdverbindungen des Methyls.

309. Methylchlorür (Chlormethyl), $C_2H_3Cl$. Man
hält dasselbe leicht bei gelindem Erwärmen von 1 Thl. Ho
geist, 2 Thln. Kochsalz und 3 Thln. Schwefelsäure als ein G
das man durch Wasser leitet, um es von beigemengten Stoff
zu befreien. Es besitzt einen ätherartigen Geruch und süss
Geschmack, wird bei — 22° tropfbar-flüssig und verbren
mit grüngesäumter Flamme. Es löst sich in 1/4 Vol. Wass
leichter in Alkohol. Seine Dampfdichte beträgt 1,736.

Methylbromür (Brommethyl), $C_2H_3Br$, ist eine
13° siedende farblose Flüssigkeit von 1,664 specif. Gewich
die ähnlich wie das Jodmethyl dargestellt wird. Dampfdich
3,293.

Methyljodür (Jodmethyl), $C_2H_3J$, wird beim Zusamme
bringen von Holzgeist, Jod und Phosphor erhalten, indem d
Phosphor den Sauerstoff aufnimmt und sich in phosphori
Säure verwandelt. Durch Destillation wird das Jodmeth
getrennt und als eine farblose Flüssigkeit von 2,199 spec
Gewicht erhalten, die bei 45,8° siedet, in Wasser fast u
löslich, leicht in Weingeist und Aether löslich ist. Dam
dichte 4,887.

Methylcyanür (Cyanmethyl, Acetonitril), $C_2H_3Cy=C_4H_3$
wird durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd-K

mit Cyankalium als eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 77° siedet und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar ist. Dieselbe Verbindung lässt sich aus essigsaurem Ammoniak, oder Acetamid, durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure darstellen:

$$NH_3 \cdot C_4H_4O_4 = C_4H_3N + 4HO.$$

Durch Behandlung mit Alkalien zerfällt das Cyanmethyl umgekehrt, unter Aufnahme von Wasser, in Essigsäure und Ammoniak. Diese merkwürdige Ueberführung einer Methylverbindung in eine Acetylverbindung ist das erste Beispiel einer Aufnahme von Kohlenstoff in das Radical, welches wir kennen lernen. Später werden wir diese Erscheinung sich noch öfter wiederholen sehen. Die weit gewöhnlichere Verwandlung, die wir hervorbringen können, ist aber immer ein Austreten von Kohlenstoff, oder ein Sinken der Anzahl der Kohlenstoffäquivalente in dem Aequivalent der Verbindung.

## Schwefelverbindungen des Methyls.

310. Man kennt drei Verbindungen des Methyls mit Schwefel: Einfach-Schwefelmethyl, $C_2H_3S$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$, Zweifach-Schwefelmethyl, $C_2H_3S_2$, und Dreifach-Schwefelmethyl, $C_2H_3S_3$. Es sind sämmtlich ölartige, farblose Flüssigkeiten von höchst widrigem Geruch, die durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kalk mit Einfach-, Zweifach- oder Fünffach-Schwefelkalium erhalten werden.

Das Einfach-Schwefelmethyl lässt sich auch durch Einleiten von Chlormethyl in eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in wasserfreiem Holzgeist darstellen. Es besitzt ein specif. Gewicht von 0,845 und siedet bei 41°. In Wasser ist es wenig, in jedem Verhältnisse aber in Alkohol oder Aether löslich. So wie das Methyloxyd mit Sauerstoffsäuren Verbindungen eingeht, so vereinigt sich das Schwefelmethyl mit Sulfosäuren, z. B. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

Das Methylsulfhydrat (Methylmercaptan), $C_2H_3S \cdot HS$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}S_2$, das man durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kalk mit Kaliumsulfhydrat erhält, ist eine leichte Flüssigkeit, die bei 20° siedet und mit Quecksilberoxyd sich

zu Schwefelmethyl-Schwefelquecksilber, $C_2H_3S.HgS$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$, verbindet, welches aus Alkohol in glänzend weissen Blättern krystallisirt.

Schwefelcyanmethyl, $C_2H_3.C_2NS_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2N!\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$. Dasselbe wird durch Destillation der concentrirten Lösungen von Schwefelcyankalium und methyloxydschwefelsaurem Kali als ein farbloses Oel von 1,15 specif. Gewicht erhalten, das bei 132° siedet, in Wasser unlöslich ist, mit Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss sich mischt.

Durch Salpetersäure wird es zu Methyldithionsäure oxydirt.

## Verwandlungen der Methylverbindungen.

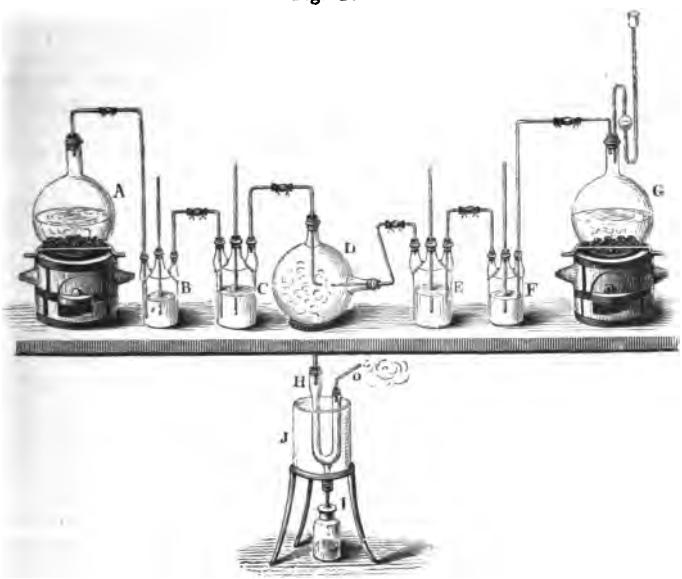
311. Die Einwirkung des Chlors auf Methylverbindungen ist genau untersucht worden. Es wird hierdurch denselben Wasserstoff entzogen, an dessen Stelle eine äquivalente Menge von Chlor tritt. Das in den Verbindungen enthaltene Methyl wird dadurch in secundäre Radicale übergeführt, von welchen man drei annehmen kann, nämlich:

| | |
|---|---|
| Monochlormethyl . . . | $C_2H_2Cl$ |
| Bichlormethyl . . . . . | $C_2H\,Cl_2$ |
| Trichlormethyl . . . . | $C_2Cl_3$. |

Besonders lebhaft ist die Einwirkung des Chlors auf Methyläther, und man muss besondere Vorsichtsmaassregeln anwenden, wenn man Explosionen dabei vermeiden will. Um etwas grössere Mengen der hierbei entstehenden Producte aufzufangen, wendet man den in Fig. 20 dargestellten Apparat an. In dem Kolben *A* entwickelt man durch Erhitzen eines Gemisches von Holzgeist und Schwefelsäure Methyläther, leitet das Gas durch die mit Wasser gefüllte Flasche *B*, und hierauf durch verdünnte Kalilauge, die in der Flasche *C* befindlich ist, worauf es in den Ballon *D* eintritt und daselbst mit Chlorgas zusammentrifft, das aus dem Kolben *G* entwickelt, in *F* mit Wasser gewaschen und in *E* durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet wird. Das Gasgemenge begiebt sich aus dem Ballon *D* in die mit einer Kältemischung umgebene U-förmige Röhre *H*, worin die flüssigen Producte sich verdichten und in die untergestellte Flasche *I* abfliessen, während

die gasförmigen durch die Röhre *o* entweichen. Der Apparat steht an einem hellen Orte, aber nicht in hellem Sonnenlichte.

Fig. 20.




Die Einwirkung der Gase auf einander beginnt bald, und setzt sich, einmal eingeleitet, mit grosser Heftigkeit fort. Man muss das Zuströmen der beiden Gase regeln, und namentlich einen Ueberschuss von Chlorgas vermeiden, durch welchen eine Explosion herbeigeführt wird. In der Flasche *I* erhält man eine bewegliche Flüssigkeit von angreifendem Geruch, die bei 105° siedet und 1,315 specif. Gewicht zeigt. Es ist dies der Monochlormethyläther, $C_2H_2ClO$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_2Cl\\C_2H_2Cl\end{matrix}\right\}O_2$. Behandelt man denselben weiter mit Chlorgas, so verwandelt er sich unter Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor in Bichlormethyläther, $C_2HCl_2O$ oder $\left.\begin{matrix}C_2HCl_2\\C_2HCl_2\end{matrix}\right\}O_2$, von 1,606 specif. Gewicht, der bei 130° siedet. Durch weitere Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlicht wird auch das letzte Aequivalent Wasserstoff durch Chlor vertreten und man erhält

eine Verbindung $C_2Cl_3O$ oder $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\C_2Cl_3\end{matrix}\right\}O_2$, welche bei 100° unter Zersetzung siedet.

Die Einwirkung des Chlorgases auf die Salze des Methyloxyds gleicht der vorher erwähnten, es wird darin zuerst ein Theil und zuletzt sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor substituirt. Das essigsaure Methyloxyd z. B. giebt bei der Behandlung mit Chlorgas zuerst essigsaures Bichlormethyloxyd, $C_2HCl_2O.C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2HCl_2\end{matrix}\right\}O_2$, zuletzt aber trichloressigsaures Trichlormethyloxyd, $C_2Cl_3O.C_4Cl_3O_3$.

Das Methylchlorür wird vom Chlorgas schwieriger angegriffen als das Methyloxyd und nur im directen Sonnenlicht. Es bildet sich zuerst Monochlormethylchlorür, $C_2H_2Cl_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_2Cl\\Cl\end{matrix}\right|$ eine Flüssigkeit von 1,344 specif. Gewicht, die bei 30° siedet; durch weitere Einwirkung von Chlorgas geht sie in Chloroform, $C_2HCl_3$, über, welches endlich von Chlor in Zweifach-Chlorkohlenstoff, $C_2Cl_4$, verwandelt wird.

## Weitere Verbindungen des Typus $C_2H_4$.

312. Die Haloïdverbindungen des Methyls und die daraus abgeleiteten Substitutionsproducte entsprechen dem Sumpfgas, $C_2H_4$, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, wenn man nämlich darin den Wasserstoff theilweise oder ganz durch andere Radicale vertreten denkt. Man kennt noch eine Anzahl analog zusammengesetzter Körper, welche wir hier beschreiben wollen, nämlich:

| | | |
|---|---|---|
| Sumpfgas | $C_2H_4$ | $= C_2H_3H$ |
| Chloroform | $C_2HCl_3$ | $= C_2Cl_3H$ |
| Zweifach-Chlorkohlenstoff | $C_2Cl_4$ | $= C_2Cl_3Cl$ |
| Bromoform | $C_2HBr_3$ | $= C_2Br_3H$ |
| Jodoform | $C_2HJ_3$ | $= C_2J_3H$ |
| Bichlorjodoform | $C_2HJCl_2$ | $= C_2Cl_2JH$ |
| Bibromjodoform | $C_2HJBr_2$ | $= C_2Br_2JH$ |
| Trinitroform | $C_2HX_3$ | $= C_2X_3H$ |
| Trichlornitroform | $C_2XCl_3$ | $= C_2Cl_3X$ |
| Bichlorbinitroform | $C_2X_2Cl_2$ | $= C_2Cl_2X_2$ |
| Tribromnitroform | $C_2XBr_3$ | $= C_2Br_3X$ |
| Bromtrinitroform | $C_2X_3Br$ | |
| Tetranitroform | $C_2X_4$ | |

Sumpfgas (Methylwasserstoff):

$$C_2H_4 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}$$

313. Es bildet sich bei der freiwilligen Zersetzung organischer Körper bei abgehaltener Luft, sowie bei der trocknen Destillation derselben, findet sich daher im Schlamm stillstehender Gewässer, entwickelt sich häufig in den Steinkohlengruben (daher auch Grubengas genannt) und strömt an einigen Orten in reichlicher Menge aus der Erde, so dass es entzündet werden kann und zu brennen fortfährt (heilige Feuer bei Baku).

Es ist ein Bestandtheil des aus Steinkohlen oder Holz bereiteten Leuchtgases. Es entsteht ferner bei der Zersetzung des Zinkmethyls mit Wasser, sowie durch Reduction des Zweifach-Chlorkohlenstoffs (315) und Chloroforms.

Man stellt es leicht in reinem Zustande durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Natronkalk dar:

$$NaO . C_4H_3O_3 + HO . NaO = C_2H_4 + 2(NaO . CO_2).$$

Das Sumpfgas ist farblos und geruchlos, von 0,5590 specif. Gewicht; es verbrennt leicht mit wenig leuchtender, gelber Flamme. Mit Luft oder Sauerstoff gemischt, explodirt es beim Anzünden heftig (schlagende Wetter). Ein Volum desselben verbraucht hierbei 2 Vol. Sauerstoffgas und bildet 1 Vol. Kohlensäure.

Mit seinem gleichen Volum feuchten Chlorgases gemischt, verwandelt es sich in zerstreutem Licht in Methylchlorür und Chlorwasserstoff:

$$C_2H_4 + 2\,Cl = C_2H_3 . Cl + HCl.$$

Mit seinem doppelten Volum Chlorgas gemischt, explodirt es durch den elektrischen Funken, sowie im Sonnenlicht, heftig unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Chlorwasserstoffgas. Hat man das Sumpfgas vorher mit Kohlensäure verdünnt, so entsteht hierbei Chloroform und Zweifach-Chlorkohlenstoff.

Chloroform: $C_2HCl_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_2HCl_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

314. Das Chloroform (Formylchlorid) lässt sich als Trichlorid des dreiatomigen Radicals $C_2H$ (Formonyl), oder als Chlorid des einatomigen Radicals $C_2HCl_2$ (Bichlormethyl) be-

trachten. Es entsteht häufig bei der Einwirkung des Chlorgases auf organische Körper, z. B. Sumpfgas, Methylchlorür, sowie bei der Destillation des Weingeistes, Holzgeistes, Acetons, essigsaurer Salze, sowie mehrerer anderer organischen Stoffe mit Chlorkalk. Es bildet sich auch bei dem Kochen von Chloral (145) mit Kalilösung. In reichlicher Menge erhält man es namentlich durch Destillation von 4 Thln. Weingeist, 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Chlorkalk, wobei mit den Wasserdämpfen eine schwere Flüssigkeit übergeht, die sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt, mit Wasser geschüttelt und durch Destillation über concentrirte Schwefelsäure gereinigt wird. Das so erhaltene Chloroform hat ein specif. Gewicht von 1,48 und siedet bei 61°. Es riecht angenehm, schmeckt süss und bewirkt bei längerem Einathmen Bewusstlosigkeit und Gefühllosigkeit. Dieser Wirkung halber wird das Chloroform jetzt in bedeutender Menge verbraucht. Das Chloroform lässt sich an der Luft nicht entzünden, durch trocknes Chlorgas wird es in Zweifach-Chlorkohlenstoff und Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

$$C_2HCl_3 + 2Cl = C_2Cl_4 + HCl.$$

Kocht man es in einer verschlossenen Röhre mit starker Kalilauge, so bildet es unter Auswechselung von Chlor gegen Sauerstoff, ameisensaures Kali:

$$C_2HCl_3 + 4KO = C_2HKO_4 + 3KCl.$$

Zweifach-Chlorkohlenstoff: $C_2Cl_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\Cl\end{matrix}\right\}$

315. Diese ihrer Zusammensetzung nach als Trichlormethylchlorür zu betrachtende Verbindung erhält man aus Chloroform und Sumpfgas durch Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht, sowie bei der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch Chlorgas, wenn ein Gemisch beider durch eine rothglühende Porcellanröhre geleitet wird. In diesem Falle entsteht gleichzeitig Chlorschwefel, den man durch Destillation über Kalilauge zerstört.

Der Zweifach-Chlorkohlenstoff ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,56 specif. Gewicht, die bei 77° siedet. In Wasser ist er unlöslich, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Durch Kaliumamalgam, oder Zink und verdünnte Schwefelsäure, wird er in alkoholischer Lösung in Chloroform, Monochlormethylchlorür und zum Theil in Methylchlorür zurück-

verwandelt; freier Wasserstoff verwandelt ihn bei beginnender Rothglühhitze selbst in Sumpfgas.

Bromoform: $C_2HBr_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_2HBr_2 \\ Br \end{matrix}\right\}$

316. Diese dem Chloroform entsprechende Verbindung entsteht bei der Einwirkung des Broms auf Holzgeist, Weingeist oder Aceton bei Gegenwart von Kali, sowie bei der Behandlung der Citronsäure oder Aepfelsäure mit Brom und Wasser.

Es ist eine angenehm riechende, süss schmeckende, farblose Flüssigkeit von 2,13 specif. Gewicht, die in starker Kälte krystallisirt.

Wässeriges Kalihydrat zerlegt es in Bromkalium, Kohlenoxyd und Wasser ($C_2HBr_3 + 3KO = 3KBr + HO + 2CO$). Alkoholische Kalilösung zerlegt es in derselben Weise, doch wird zugleich ein Theil des Alkohols in ölbildendes Gas und Wasser verwandelt.

Jodoform: $C_2HJ_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_2HJ_2 \\ J \end{matrix}\right\}$

317. Es bildet sich häufig bei der Einwirkung des Jods auf organische Stoffe, z. B. auf die mit Kalihydrat versetzte Lösung von Holzgeist, Weingeist, Aceton, Aether, Zucker, Dextrin, Gummi und Albuminkörpern.

Man erhält es in citrongelben, glänzenden Blättchen, die bei 115° schmelzen und leicht sublimiren. In Wasser, Säuren und Alkalien ist es nicht löslich, leicht in Alkohol oder Aether.

Durch Destillation mit Chlorblei, Chlorquecksilber oder Chlorzinn wird es in Bichlorjodoform, $C_2HCl_2J$, verwandelt, welches als gelbliche Flüssigkeit übergeht. Durch Brom wird es in Bibromjodoform, $C_2HBr_2J$, übergeführt.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erleidet es eine eigenthümliche Verwandlung, indem es in Methylenjodid, $C_2H_2J_2$, übergeht; hierbei nehmen die Bestandtheile des Alkohols an der Zersetzung Theil.

Trinitroform: $C_2H(NO_4)_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_2X_3 \\ H \end{matrix}\right\}$

318. Diese merkwürdige Verbindung, welche man auch als Trinitromethylwasserstoff bezeichnen könnte, ent-

steht, wie es scheint, häufig bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf organische Körper, aber nur in geringer Menge. Man hat dieselbe zuerst aus den Säuren der Galle (Choloïdinsäure, Hyocholinsäure), sowie aus Oenanthol dargestellt, und als Nitrocholsäure bezeichnet, neuerdings aber aus Fulminursäure (119) auf folgende Weise. Fulminursaures Ammoniak wird fein zerrieben in eine Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gebracht, wobei unter Kohlensäureentwickelung sich Trinitroacetonitril, $C_4X_3N$, abscheidet, welches beim Erkalten erstarrt. Man hat hier die Bildungsgleichung:

$$C_6H_3N_3O_6 + 2(HO.NO_5) = C_4(NO_4)_3N + 2CO_2 + NH_3 + 2HO.$$

In Wasser ist dieser Körper kaum löslich; beim Kochen damit löst er sich unter lebhafter Kohlensäureentwickelung mit gelber Farbe und beim Verdunsten scheidet sich die Ammoniakverbindung des Trinitroforms, $C_2X_3NH_4$, in gelben Krystallen aus; durch concentrirte Schwefelsäure wird daraus endlich das Trinitroform als farbloses Oel erhalten, welches in niederen Temperaturen krystallisirt. Es besitzt einen sehr angreifenden Geruch, löst sich mit gelber Farbe in Wasser und bildet mit Ammoniak und Kali gelbe, krystallisirte Verbindungen. Schon bei 100° zersetzt es sich allmälig, bei raschem Erhitzen explodirt es.

Die Verwandlung des Trinitroacetonitrils (oder Trinitromethylcyanürs) erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_4(NO_4)_3N + 4HO = C_2(NO_4)_3H.NH_3 + 2CO_2.$$

Durch eine Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wird es in Tetranitroform, $C_2X_4 = C_2N_4O_{16}$, verwandelt, welches unzersetzt bei 126° siedet.

Brom verwandelt es im Sonnenlicht in Bromtrinitroform, $C_2X_3Br$, einen krystallinischen bei 12° schmelzenden Körper, der nur mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist.

### Trichlornitroform (Chlorpikrin): $C_2(NO_4)Cl_3$.

319. Diese Verbindung entsteht sehr häufig aus chlorhaltigen organischen Körpern, wenn diese mit Salpetersäure behandelt werden, sowie aus Nitroverbindungen bei der Behandlung mit Chlorgas oder Chlorkalk. Aus Pikrinsäure hat man es zuerst durch Destillation mit Chlorkalk dargestellt, später aber auch aus vielen anderen chlorhaltigen Säuren, ferner aus

Knallsilber und fulminursauren Salzen bei der Behandlung mit Chlorgas, aus Chloral durch Erhitzen mit Salpetersäure, sowie aus Holzgeist bei der Destillation mit Schwefelsäure, Salpeter und Kochsalz.

Es ist eine farblose, sehr angreifend riechende Flüssigkeit von 1,66 specif. Gewicht, die bei 120° siedet. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol oder Aether. Concentrirte Säuren verändern es nicht.

Eine ähnliche Verbindung, $C_2(NO_4)_2Cl_2$, wurde bei der Behandlung von Naphtalinchlorid mit Salpetersäure als farblose Flüssigkeit erhalten.

Das Tribromnitroform (Brompikrin), $C_2Br_3X$, wird bei der Destillation von Pikrinsäure mit Brom und Wasser, oder mit Bromkalk erhalten, und geht dabei als farblose Flüssigkeit von sehr angreifendem Geruch über. In Wasser sinkt es unter, ohne sich zu lösen.

320. Einwirkung der Oxydationsmittel auf Methylverbindungen. Das Radical Methyl verwandelt sich durch Oxydation in das Radical Formyl, $C_2HO_2$, indem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt werden. Der Methylalkohol geht dabei in Ameisensäure über; dies geschieht z. B. durch eine Mischung von Schwefelsäure und Braunstein, oder wenn man denselben in Dampfform über erhitzten Kalikalk leitet.

Gepaarte Verbindungen des Radicals Methyl haben wir in den Verbindungen des Radicals Acetyl, $C_4H_3O_2 = C_2O_2 . C_2H_3$, kennen gelernt. Die Verbindungen des Methyls mit Stickstoff, Arsen, Tellur und mehreren Metallen werden wir später beschreiben.

---

Aethylalkohol (Aethyloxydhydrat):

$$C_4H_5O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

321. Der Aethylalkohol (Weingeist) entsteht bei der geistigen Gährung des Traubenzuckers, wobei dieser in Alkohol und Kohlensäure zerfällt:

(Traubenzucker) $C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_4H_6O_2 + 4\,CO_2$.

Andere Zuckerarten liefern dagegen Alkohol, wenn sie mit Kreide und etwas Käse in Berührung kommen.

Der Aethylalkohol bildet sich aber auch, wenn man ölbildendes Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt und hierauf nach Zusatz von Wasser destillirt. Man hat:

$$C_4H_4 + 2HO = C_4H_6O_2.$$

Wir haben schon (81) im Allgemeinen die Verhältnisse der Gährung besprochen und betrachten nun die Alkoholgährung etwas näher. In vielen Früchten, namentlich den Weintrauben kommen neben einer eigenthümlichen Zuckerart, die man Traubenzucker nennt, stickstoffhaltige Körper und Salze (namentlich auch phosphorsaure Salze) vor. Wird der Saft dieser Früchte abgepresst, einige Zeit der Luft ausgesetzt, so tritt bald eine Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure ein. Aus dem klaren Traubensaft scheidet sich hierbei ein fester Körper ab, der unter dem Namen Hefe bekannt ist. Die Hefe ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Zuckerwasser in geistige Gährung zu versetzen.

Unter dem Mikroskop zeigt die Hefe stets eine bestimmte Form: sie erscheint in Gestalt von Bläschen oder Zellen, und enthält, von einer dünnen Haut eingeschlossen, eine Flüssigkeit. Die Hefe vermehrt sich, wenn sie in eine Flüssigkeit gebracht wird, welche Zucker, die ihr nöthigen Mineralbestandtheile und stickstoffhaltige Stoffe, seien es Ammoniaksalze oder organische stickstoffhaltige Körper, enthält. Die Vermehrung geschieht, wie wir später genauer zeigen werden, durch Knospenbildung.

Als Ferment zur geistigen Gährung lässt sich jeder in den Zustand der Fäulniss übergegangene stickstoffhaltige Stoff benutzen, wie Fleisch, Blut, Eiweiss, Kleber u. s. w.

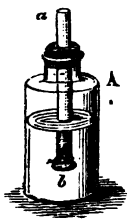
Die geistige Gährung tritt in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit nur dann ein, wenn diese mit Luft in Berührung ist, oder mit Hefe oder faulenden Stoffen zusammengebracht wird. Durch die Berührung mit der Luft oder faulenden Körpern kommen die Keime der Hefe in die zuckerhaltige Flüssigkeit, und vermehren sich, wenn sonst die zu ihrer Entwickelung nothwendigen Bedingungen vorhanden sind, sehr rasch.

Als weitere Bedingungen zum Eintritt der geistigen Gährung sind noch anzuführen: eine zwischen bestimmten Gränzen (0 bis 35°) liegende Temperatur, am besten bei 20 bis 30°, eine hinlängliche Menge von Wasser (concentrirte Zuckerlösung gährt nicht), sowie im Falle keine oder nur wenig Hefe zu-

gesetzt wurde, Mineralbestandtheile, besonders phosphorsaure Salze und stickstoffhaltige Körper. Eine schwach saure Reaction der Flüssigkeit begünstigt die Gährung, starke freie Säuren, sowie Alkalihydrate verhindern sie.

Das Ferment veranlasst nur die Zersetzung des Zuckers, wenn es in unmittelbare Berührung damit kommt. Bringt man in ein mit Zuckerwasser gefülltes Glas *A* (Fig. 21) eine Röhre *ab*, die man vorher bei *b* mit Fliesspapier überbunden und mit Hefe gefüllt hat; so zeigt sich nur in *ab* Gährung, indem das Zuckerwasser das Papier durchdringt und mit der Hefe in Berührung kommt. In dem äusseren Gefässe *A* tritt der Zucker nicht in Gährung über.

Fig. 21.




Obgleich bei der geistigen Gährung bei weitem die grösste Menge des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, so entstehen doch stets noch einige andere Producte, wie Bernsteinsäure und Glycerin, sowie in der Regel Fuselöle (Amylalkohol, Aetherarten und selbst fette Säuren).

322. Der Weingeist wird unmittelbar durch Gährung stets mit Wasser vermischt erhalten, und da er flüchtiger als letzteres ist, kann er durch theilweise Destillation grösstentheils von ihm befreit werden. Das durch wiederholte Rectificationen erhaltene Product enthält noch 10 bis 15 Proc. Wasser, die ihm durch Zusatz anderer Körper, welche zu Wasser grosse Verwandtschaft haben, z. B. kohlensaures Kali, Aetzkalk u. s. w., entzogen werden können, worauf durch abermalige Destillation der absolute (wasserfreie) Alkohol erhalten wird. Am besten bringt man starken Weingeist mit Aetzkalk in einer grossen Flasche zusammen, die man öfters umschüttelt und 24 Stunden lang stehen lässt. Zuletzt destillirt man im Wasserbade, und behandelt das Destillat nochmals mit Aetzkalk, worauf man durch Destillation den Alkohol vollkommen wasserfrei erhält. Man kann die geringste Spur von Wasser in dem Alkohol durch getrockneten Kupfervitriol entdecken, der durch Wasser seine weisse Farbe verliert und blau wird.

Der Alkohol ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 0,8095 bei 4° und 0,795 bei 15°. Sein Siedepunkt 78,4°. Er wird bei $-90°$ noch nicht fest.

Er lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen und zieht beim Stehen an der Luft Wasser an. Die Mischungen von Alkohol und Wasser besitzen ein um so grösseres specifisches Gewicht, je mehr Wasser sie enthalten, so dass man aus ihrem specifischen Gewicht den Gehalt an Alkohol ermitteln kann. Dies geschieht bei solchen Flüssigkeiten, welche nur Alkohol und Wasser enthalten, unmittelbar, bei anderen Flüssigkeiten, welche ausser diesen andere Stoffe enthalten, muss man durch Erhitzen allen Alkohol und einen Theil des Wassers zuerst überdestilliren, worauf man durch Bestimmung des specifischen Gewichts des Destillats den Gehalt an Alkohol ermitteln kann. Am einfachsten bestimmt man ihn mittelst eigener Aräometer, auf denen unmittelbar der procentische Gehalt an Alkohol angegeben ist, die man daher Alkoholometer nennt. Das Aräometer von Tralles und das von Gay-Lussac geben den Alkoholgehalt unmittelbar in Volumprocenten an.

Viele Stoffe lösen sich in dem Alkohol auf; zum Theil solche, welche in Wasser leicht löslich sind, wie z. B. Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorlithium, salpetersaurer Kalk und salpetersaure Magnesia, Kali- und Natronhydrat; anderen Theils aber auch viele in Wasser unlösliche Stoffe, z. B. Schwefel, Phosphor (beide in geringer Menge), Brom, Jod (reichlich), fette Säuren, Fette, Alkaloïde, Harze, Farbstoffe u. a. m. Er absorbirt viele Gasarten reichlicher als das Wasser; 100 Vol. Alkohol absorbiren bei $0^0$ von folgenden Gasen: von Wasserstoff 7 Vol.; Sauerstoff 28 Vol.; Stickstoff 13 Vol.; Sumpfgas 52 Vol.; ölbildendes Gas 353 Vol.; Kohlensäure 433 Vol. Mit einigen Salzen vereinigt er sich so, dass er gewissermaassen die Rolle des Krystallwassers spielt, z. B. mit Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Man nennt derartige Verbindungen von Salzen mit Alkohol Alkoholate (entsprechend den Hydraten).

Bringt man zu absolutem Alkohol Kalium oder Natrium, so wird Wasserstoff entwickelt und es bilden sich farblose Krystalle von Aethyloxyd-Kali (oder Natron):

$$C_4H_5O + KO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\} O_2.$$

Der Alkohol wirkt auf den thierischen Organismus giftig. In grösserer Menge genossen, kann er den Tod bewirken, in verdünntem Zustande bringt er Trunkenheit hervor.

Aether (Aethyloxyd):

$$C_4H_5O \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2.$$

323. Der Alkohol verwandelt sich durch verschiedene Einwirkungen in Aether, indem Wasser abgeschieden wird. Dies geschieht z. B. beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink, Fluorbor u. s. w. Viele andere Körper verwandeln den Alkohol in Aether, wenn man sie mit Alkohol gemengt (in zugeschmolzenen Röhren) auf 200° bis 250° erhitzt; hierher gehört: Chlorwasserstoffsäure, Aethylbromür, Aethyljodür, schwefelsaure Alaunerde, Eisenoxyd, Uranoxyd, Jodquecksilber u. a. Erhitzt man Aethyljodür mit Silberoxyd, so erhält man Aether und Jodsilber. Das Aethyljodür (oder Aethylbromür) liefert, beim Erwärmen mit Aethyloxyd-Kali, Aether und Jodkalium:

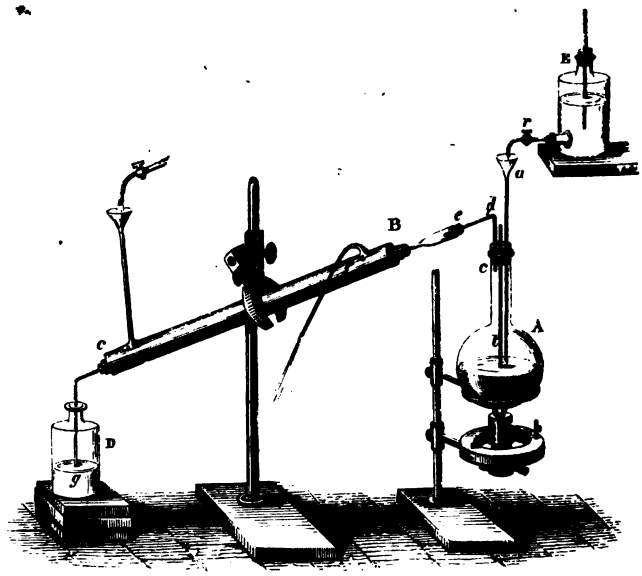
$$C_4H_5J + C_4H_5O.KO = 2\,C_4H_5O + KJ.$$

Gewöhnlich stellt man den Aether durch Erhitzen von Weingeist mit $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure dar. Der Vorgang der Aetherbildung ist indessen nicht so einfach, als man hiernach annehmen könnte; denn es destillirt hierbei gleichzeitig mit dem Aether eine gewisse Menge von Wasser über, und lässt man in die erhitzte Mischung allmälig Alkohol zutröpfeln, so wird eine fast unbegrenzte Menge davon durch dieselbe Quantität Schwefelsäure zerlegt, so dass Wasser und Aether in nahezu gleichen Aequivalenten überdestilliren.

Folgender Apparat gestattet eine nähere Untersuchung der bei der Aetherbildung stattfindenden Umstände. In einen Kolben *A*, Fig. 22 (a. f. S.), bringt man 100 Thle. concentrirte Schwefelsäure, 20 Thle. Wasser und 50 Thle. absoluten Alkohol. Der Kolben wird mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch den das Thermometer *t*, die Trichterröhre *ab* und die gebogene Röhre *cde* gehen. Letztere Röhre steht mit einem gewöhnlichen Kühlapparat *BC* in Verbindung, dessen anderes Ende *fg* auf den Boden der Flasche *D* reicht. Erhitzt man nun den Kolben auf der Spirituslampe, bis das Thermometer 140° zeigt, und lässt, sobald diese Temperatur erreicht ist, aus der Flasche *E* mittelst des Hahnes *r* einen Strom von Alkohol einfliessen, so dass das Thermometer constant 140° zeigt, so destilliren Aether und Wasser unausgesetzt über, in demselben Verhältnisse, in welchem sie in dem Alkohol

mit einander verbunden waren. Sinkt durch zu starkes Zuströmen des Alkohols die Temperatur unter 140°, so destil-

Fig. 22.




lirt der Alkohol unzersetzt über, bis die Temperatur wieder auf 140° gestiegen ist. Steigt dagegen durch ungenügenden Zusatz von Alkohol die Temperatur weit über 140°, so entstehen andere Producte, welche wir später kennen lernen, und es tritt eine Schwärzung ein. Die Entstehung des Aethers, welche man früher zu den sogenannten katalytischen Erscheinungen rechnete, lässt sich jetzt genügend erklären. Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäurehydrat in der Wärme entsteht unter Austreten von 2 Aeq. Wasser Aetherschwefelsäure (328):

$$C_4H_6O_2 + 2(HO.SO_3) = HO.C_4H_5O.2SO_3 + 2HO.$$

Die Aetherschwefelsäure aber zerfällt, wenn sie bei 140° mit Alkohol zusammenkommt, wieder in Schwefelsäurehydrat und Aether nach der Gleichung:

$$HO.C_4H_5O.2SO_3 + C_4H_6O_2 = 2C_4H_5O + 2(HO.SO_3).$$

Kommt das so freigewordene Schwefelsäurehydrat wieder mit Alkohol zusammen, so bildet sich aufs Neue Aetherschwefelsäure und der Process setzt sich in gleicher Weise fort. Man sieht hieraus, dass das Wasser und der Aether, obgleich sie in dem Destillat gemengt erhalten werden, doch in Folge zweier verschiedenen Zersetzungen entstehen, welche aber stets gleichzeitig neben einander vor sich gehen. Im Grossen verfährt man bei der Darstellung des Aethers genau in derselben Weise, nur wendet man statt absoluten Alkohols starken Weingeist an. Doch hört man mit dem Zusetzen von Weingeist auf, sobald man etwa fünfmal soviel Weingeist hat zufliessen lassen, als die Menge der angewendeten Schwefelsäure beträgt. Das Destillat wird, um den reinen Aether darzustellen, mit Kalkmilch geschüttelt, die über der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Aetherschicht wird mit dem Heber abgenommen und durch Destillation über Aetzkalk von Wasser befreit.

Der reine Aether ist eine durchdringend riechende, wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von 0,736 specif. Gewicht bei $0^0$, die bei $35^0$ siedet. Dampfdichte 2,565.

Mit Alkohol mischt er sich in jedem Verhältnisse, löst sich aber erst in 10 Thln. Wasser auf. Er ist sehr leicht entzündlich, brennt mit leuchtender und russender Flamme. Er löst $^1/_{100}$ Schwefel und $^2/_{100}$ Phosphor auf; für fette und flüchtige Oele ist er eins der besten Lösungsmittel. Nimmt man das Molekül des Aethers zu $C_4H_5O$ an, so giebt es im Dampfzustande 2 Vol.; dem Molekül $C_8H_{10}O_2$ entsprechen daher 4 Vol. Dampf. Bemerkenswerth ist sein Verhalten zum thierischen Organismus; er bewirkt Trunkenheit oder, in grösserer Menge eingeathmet, Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit. Man hat denselben früher deshalb angewendet, doch zieht man jetzt, weil der Aether oft schlimme Zufälle bewirkt, das Chloroform vor.

Aethyl-Methyläther: $C_4H_5O.C_2H_3O = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$.

324. Man erhält diese Aetherart, wenn man Aethyljodür mit Methyloxyd-Kali, oder auch Methyljodür mit Aethyloxyd-Kali erwärmt. Es ist eine farblose, bei $11^0$ siedende Flüssigkeit. Sie bildet sich auch beim Erhitzen von Aetherschwefelsäure und Methyl-Alkohol.

Aethyl: $C_4H_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$

325. Man erhält das Radical des Alkohols leicht durch Zersetzung von Chlor- oder Jodäthyl mit Metallen, z. B. durch Zink, indem man diese in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt. Das Jod verbindet sich hierbei mit dem Zink und das Aethyl wird frei; ein Theil desselben verbindet sich auch mit Zink zu Zinkäthyl, $C_4H_5Zn$, ein anderer Theil zerfällt ferner in Aethylwasserstoff, $C_4H_6$, und ölbildendes Gas, ($2\,C_4H_5 = C_4H_6 + C_4H_4$). Oeffnet man daher die vorher stark erkältete Röhre, so entweicht zuerst ein Gas mit Heftigkeit, das aus gleichen Volumen Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas besteht, später beginnt auch das Aethyl gasförmig zu entweichen, und kann in einer trocknen Glocke über Quecksilber aufgefangen werden. Das Aethyl ist ein farbloses Gas von ätherartigem Geruch, von 2,046 specif. Gewicht, wonach das Molekül $C_4H_5$ im Dampfzustand 2 Vol. bildet. Wasser absorbirt nur 0,03 Vol., Alkohol aber sein 18faches Volumen. Bei + 3° verwandelt es sich unter einem Druck von $2^1/_2$ Atmosphären in eine farblose Flüssigkeit. Das Aethyl verbindet sich, so wenig wie das Methyl, unmittelbar mit anderen Körpern.

Am leichtesten erhält man das Aethyl, wenn man Jodäthyl mit Quecksilber in einer zugeschmolzenen Glasröhre dem directen Sonnenlichte aussetzt. In diesem Falle zerfällt das Jodäthyl in Aethyl und Jod, welches letztere sich mit dem Quecksilber vereinigt, während das Aethyl frei wird und sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Ein Theil des Jodäthyls vereinigt sich hierbei mit Quecksilber zu Jodäthylquecksilber, ein anderer zerfällt in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas.

326. Der Aethylwasserstoff, $C_4H_6 = H \,.\, C_4H_5$, welcher hierbei auftritt, ist ein farbloses Gas, welches dem Methyl isomer ist, und dasselbe specifische Gewicht wie dieses besitzt. Am leichtesten erhält man diesen Körper rein, wenn man Jodäthyl mit Wasser und Zink in eine Röhre einschliesst und darin auf 150° erhitzt. Es bildet sich hierbei neben Jodzink und Zinkoxyd nur Aethylwasserstoff nach der Gleichung:

$$C_4H_5J + HO + 2Zn = C_4H_6 + ZnJ \,.\, ZnO.$$

Es entsteht auch aus Aethylen, $C_4H_4$, wenn man daraus zunächst durch Vereinigung mit Brom Aethylenbromür, $C_4H_4Br_2$, darstellt, und dieses mit Jodkalium und Wasser erhitzt.

Neutrale zusammengesetzte Aetherarten.

327. Salpetrigsäure-Aethyläther (salpetrigsaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}N\ O_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2$. Leitet man salpetrige Säure in Alkohol, so bildet sich sogleich der sogenannte Salpeteräther, welcher beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt und in einer Kältemischung verdichtet werden kann. Er bildet sich auch, aber gemengt mit anderen Producten, beim Erwärmen von Salpetersäure mit Alkohol. Er ist eine bei + 16° siedende, dünne Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Beim Zusammenbringen mit Kalihydrat zerfällt er allmälig in salpetrigsaures Kali und Alkohol.

Salpetersäure-Aethyläther (salpetersaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot NO_5$ oder $\left.\begin{matrix}N\ O_4\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2$. Mischt man Alkohol und Salpetersäure, so wird, wie oben erwähnt, beim Erwärmen ein Theil des Alkohols oxydirt, und die hierbei erzeugte salpetrige Säure verbindet sich unmittelbar mit Aethyloxyd. Zerstört man dagegen die salpetrige Säure, sobald sie sich bildet, was z. B. durch Zusatz von Harnstoff geschehen kann, so vereinigt sich die Salpetersäure mit dem Aethyloxyd. Zur Darstellung des salpetersauren Aethyloxyds erhitzt man in einer Retorte 60 Grm. Weingeist mit ebensoviel Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht und setzt etwa 1 Grm. Harnstoff hinzu. Zuerst destillirt wässeriger Weingeist über, später das salpetersaure Aethyloxyd, das man für sich auffängt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,112 specif. Gewicht bei 17°, die bei 85° siedet und einen angenehmen Geruch besitzt.

Kohlensäure-Aethyläther (kohlensaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot CO_2$ oder $2\left.\begin{matrix}C_2\ O_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_4$, lässt sich durch Zersetzung von Aethyljodür mit kohlensaurem Silberoxyd, oder auch durch Behandlung von Oxalsäure-Aethyläther mit Kalium darstellen.

Bringt man Wasser zu dem Rückstand, so scheidet sich der Kohlensäure-Aether als eine farblose, aromatische Flüssigkeit ab, die bei 126° siedet. Specif. Gewicht 0,978 bei 20°. Der Formel $C_5H_5O_3$ entsprechen nur 2 Vol. Dampf.

Kieselsäure-Aethyläther (kieselsaures Aethyloxyd), $3C_4H_5O \cdot SiO_3$ oder, wenn $\overset{\text{II}}{Si}O_2$ als Formel der Kieselsäure angenommen wird, $2\,C_4H_5O \cdot \overset{\text{II}}{Si}O_2 = 2\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{Si}\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_4$. Giesst man

absoluten Alkohol so lange zu Chlorsilicium, als noch eine Einwirkung durch Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure sich zu erkennen giebt, und destillirt hierauf das Gemenge, so geht bei 162 bis 163° der Kieselsäure-Aether als dünnflüssige Flüssigkeit über, während bei höherer Temperatur, namentlich zwischen 300 und 400°, eine andere dicke Flüssigkeit überdestillirt, welche auf die gleiche Menge von Aethyl doppelt so viel Kieselsäure enthält als erstere. Der Kieselsäure-Aether ist eine farblose Flüssigkeit von 0,933 specif. Gewicht, die durchdringend ätherisch riecht. Die später überdestillirende Verbindung $3C_4H_5O . 2SiO_3$ oder $2C_4H_5O . 2\overset{\text{II}}{Si}O_2 = 2\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{Si_2}\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_6$ ist gleichfalls eine wasserhelle, aber dicke Flüssigkeit von 1,079 specif. Gewicht, die bei 350° siedet. An feuchter Luft werden beide Aetherarten, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, immer dickflüssiger, und zuletzt in eine glasartige, ziemlich harte Masse von Kieselsäurehydrat verwandelt, welche dem Mineral Hydrophan ähnlich ist. Die Borsäure bildet mit Aethyloxyd ähnliche Verbindungen.

Schwefelsäure-Aethyläther (schwefelsaures Aethyloxyd), $C_4H_5O . SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\ 2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$, wird beim Zusammenkommen von wasserfreier Schwefelsäure mit Aether oder Alkohol erzeugt. Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu wasserfreiem Aether, den man mit einer Kältemischung umgiebt, und schüttelt zuletzt die syrupdicke Flüssigkeit mit Aether und Wasser, wobei das schwefelsaure Aethyloxyd von dem Aether aufgenommen und durch Verdunsten unter der Luftpumpe rein erhalten wird. Man erhält eine ölartige Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch und 1,12 specif. Gewicht, die bei der Destillation zum Theil zersetzt wird. Durch Wasser wird das schwefelsaure Aethyloxyd beim Erwärmen unter Freiwerden von Alkohol in Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure verwandelt.

Ameisensäure-Aethyläther (ameisensaures Aethyloxyd), $C_4H_5O . C_2HO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Diese dem essigsauren Methyloxyd metamere Flüssigkeit hat dasselbe specif. Gewicht (0,908) und denselben Siedepunkt (55,7°) wie letzteres. Beide Aetherarten werden durch Kalihydrat zerlegt, wobei in dem ersten Falle Ameisensäure und Alkohol, im letzteren Essig-

säure und Holzgeist erhalten werden, wodurch die Verschiedenheit der sonst übereinstimmenden Flüssigkeiten sich ergiebt.

Er entsteht durch Destillation von ameisensaurem Natron mit einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, bildet sich aber auch in ansehnlicher Menge, wenn getrocknete Oxalsäure mit absolutem Alkohol destillirt wird. In diesem Falle zerfällt die zuerst entstandene Aetheroxalsäure in der Wärme in Ameisenäther und Kohlensäure:

$$HO \cdot C_4H_5O \cdot C_4O_6 = C_4H_5O \cdot C_2HO_3 + 2CO_2.$$

Essigsäure-Aethyläther (essigsaures Aethyloxyd): $C_4H_5O \cdot C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Der Essigäther bildet sich sehr leicht schon bei der blossen Mischung von Essigsäure und Alkohol. Am reichlichsten erhält man ihn durch Destillation von Alkohol mit essigsauren Salzen unter Zusatz von mehr Schwefelsäure, als zur Sättigung der Salzbasis erforderlich ist. Er ist eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,907 specif. Gewicht bei 0°, die bei 74° siedet. Er hat einen angenehmen Geruch und löst sich in etwa 7 Thln. Wasser auf. Mit Chlorcalcium bildet er eine krystallisirende Verbindung. Er ist in dem gewöhnlichen Weinessig enthalten und theilt diesem seinen angenehmen Geruch mit.

Buttersäure-Aethyläther (buttersaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot C_8H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, wird durch Destillation einer Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und buttersaurem Kali als eine farblose Flüssigkeit erhalten. Das specifische Gewicht derselben ist 0,902 bei 0°; sie siedet bei 112°. Sie besitzt einen angenehmen, ätherischen Geruch.

Valeriansäure-Aethyläther (valeriansaures Aethyloxyd) $C_4H_5O \cdot C_{10}H_9O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, ähnlich wie die vorhergehende Verbindung dargestellt, ist sie eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,883 specif. Gewicht bei 0°, die bei 133° siedet.

Margarinsäure-Aethyläther (margarinsaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot C_{32}H_{31}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Die Aetherarten der fetten Säuren von höherem Aequivalent krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur, unterscheiden sich aber sonst hinsichtlich ihrer Bildungsweise nicht von den vorhererwähnten. Der Margarinsäureäther wird am besten dargestellt, indem man

in eine Auflösung von Margarinsäure in absolutem Alkohol trockne Chlorwasserstoffsäure einleitet, den Aether durch Zusatz von Wasser ausfällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er bildet grosse, spiessförmige Krystalle von starkem Glanz, die bei 21° schmelzen.

Benzoësäure-Aethyläther (benzoësaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot C_{14}H_5O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Der Benzoëäther bildet sich leicht beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Auflösung von Benzoësäure, woraus er durch Zusatz von Wasser als eine schwere, ölartige Flüssigkeit abgeschieden wird. Er hat einen schwachen Geruch, stechenden Geschmack und ein specif. Gewicht von 1,054 bei 10°. Bei 213° destillirt er ohne Zersetzung über.

Oxalsäure-Aethyläther (oxalsaures Aethyloxyd), $2C_4H_5O \cdot 2C_2O_3$ oder $2\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$. Der Oxaläther wird sehr leicht erhalten, wenn man eine Auflösung von Oxalsäure in wasserfreiem Alkohol längere Zeit an einem warmen Orte stehen lässt, oder auch schneller durch Destillation von 1 Thl. zweifach-oxalsaurem Kali mit 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wobei zuerst Weingeist, dann aber Oxaläther übergeht. Der Oxaläther ist eine ölartige Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch und zusammenziehendem Geschmack, welche bei 185° siedet. Sein specif. Gewicht ist 1,093 bei 8°. In Wasser sinkt er unter, ohne sich zu lösen, zerfällt aber schon in der Kälte allmälig damit in Alkohol und Oxalsäure.

Der Oxalsäureäther wird durch Natrium unter Bildung von Kohlensäureäther und anderen Producten zersetzt. Wendet man hierbei, um die Einwirkung zu mässigen, Natriumamalgam an, setzt nach stattgehabter Verwandlung Aether und Wasser zu, so liefert die ätherische Lösung beim Verdunsten Krystalle von Desoxalsäure-Aether, $3C_4H_5O \cdot C_{10}H_3O_{13}$, die bei 85° schmelzen, und in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Durch Zersetzung mit Kalilauge erhält man hieraus desoxalsaures Kali, aus dem die Desoxalsäure für sich darstellbar ist.

Die Desoxalsäure, $3HO \cdot C_{10}H_3O_{13}$, bildet farblose Krystalle, die in Wasser äusserst leicht, sowie auch in Weingeist löslich sind; sie bildet mit 3 Aeq. Metalloxyd in Wasser meist unlösliche Salze.

Beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren

auf 100° zerfällt sie in Kohlensäure und Traubensäure, $C_{10}H_6O_{16} = C_8H_6O_{12} + 2CO_2$, so dass ihre Constitution sich durch das Schema $C_8H_2\left.\begin{matrix}C_2O_2\\O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$ ausdrücken lässt.

Die Verwandlung des Oxalsäureäthers durch Natrium, wobei ausser dem Kohlensäureäther, Desoxalsäureäther noch andere Producte (z. B. eine Zuckerart) entstehen, ist noch nicht vollständig erklärt.

Milchsäure-Aether. Wir haben früher (234) gezeigt, dass die Milchsäure zwei ungleichwerthige Atome Wasserstoff enthält, was wir durch das Schema $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\hH\end{matrix}\right\}O_4$ auszudrücken versuchten. Jedes der beiden Wasserstoffatome lässt sich durch Aethyl vertreten, und wir erhalten somit drei Aethylverbindungen von folgenden Formeln:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\h\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_4H_5.H\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\2\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4.$$

Der erste Aether, worin der durch Metalle leicht vertretbare Wasserstoff (H) durch Aethyl ersetzt ist, entsteht durch Erhitzen von Milchsäure mit Alkohol, oder von milchsauren Salzen mit ätherschwefelsaurem Kali.

Es ist eine neutrale, farblose, bei 156° siedende Flüssigkeit von 1,054 specif. Gewicht, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischt, und mit Wasser schnell in Milchsäure und Alkohol zerfällt. Mit Chlorcalcium vereinigt sie sich zu farblosen Krystallnadeln, $CaCl + 2C_{10}H_{10}O_6$. Durch Behandlung mit Kalium wird in diesem Milchsäureäther 1 Atom Wasserstoff (h) durch K ersetzt, so dass eine dem äthylmilchsauren Kali isomere Verbindung erhalten wird, welche bei dem Erhitzen mit Jodäthyl Aethylmilchsäureäther, $2C_4H_5O \cdot C_6H_4O_4$, bildet.

Dieser entsteht auch, wenn Lactylchlorid (Chlorpropionylchlorid) (242) auf Aethyloxyd-Natron einwirkt.

Man hat hier die Gleichung:

$$C_6H_4O_2 \cdot Cl_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\2\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4 + 2NaCl.$$

Es ist eine dünne, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,920 specif. Gewicht bei 0°, die bei 156° siedet und in Wasser unlöslich ist. Beim Kochen mit Kalilauge tritt nur 1 Aeq. Aethyl aus und wird durch Kalium ersetzt, so dass äthylmilchsaures Kali entsteht. Die Salze der Aethylmilchsäure

sind meistens leicht löslich. Die Säure selbst ist kaum im freien Zustand untersucht.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert sie Jodäthyl und Milchsäure, oder bei überschüssiger Jodwasserstoffsäure Propionsäure.

Chlormilchsäureäther (Chlorpropionsäure-Aether) $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2\ Cl = \left.\begin{matrix}C_6H_4ClO_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Er lässt sich aus Chlorpropionsäure und Alkohol, sowie aus Lactylchlorid und Alkohol erhalten. Es ist eine bei 143° siedende, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Mit Aethyloxyd-Natron giebt er Aethylmilchsäureäthyläther, mit buttersaurem Kali erhitzt liefert er Butylmilchsäureäthyläther, $C_8H_7O_2 . \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, eine bei 208° siedende Flüssigkeit, die mit Kalilauge in Milchsäure, Buttersäure und Alkohol zerfällt.

Glycolsäure-Aether. Der Analogie mit der Milchsäure zufolge lässt sich erwarten, dass die Glycolsäure drei Aethylverbindungen bilden wird:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\h . C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H . C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4.$$

Von diesen ist bis jetzt nur die Aethylglycolsäure (Aethoxacetsäure), durch Behandlung von Monochloressigsäure mit Aethyloxyd-Natron erhalten worden:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H . C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4 + NaCl.$$

Die Säure ist eine bei etwa 200° unzersetzt siedende Flüssigkeit, die mit Jodphosphor und Wasser erwärmt Jodäthyl und Glycolsäure liefert, durch Kali aber nicht zersetzt wird. Mit 1 Aeq. Kupferoxyd bildet sie ein leicht krystallisirbares blaues Salz.

Auf dieselbe Weise erhält man aus Monochloressigsäure und Methyloxyd-Natron die Methylglycolsäure (Methoxacetsäure), $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H . C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$, aus Amyloxyd-Natron die Amylglycolsäure, aus Phenyloxyd-Natron die Phenylglycolsäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H . C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_4$.

Weinsäure-Aethyläther (weinsaures Aethyloxyd), $C_4H_5O . C_8H_4O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\h_2 . 2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_8$. Diese ohne Zersetzung

nicht flüchtige Aetherart gewinnt man durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Weinsäurelösung, Neutralisation der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und Schütteln mit Aether. Letzterer nimmt den Weinsäureäther auf und hinterlässt ihn beim Verdunsten als syrupartige, mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

Citronsäure-Aethyläther (citronsaures Aethyloxyd), $3\,C_4H_5O\,.\,C_{12}H_5O_{11}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\3\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_6$; er wird, in entsprechender Weise wie die vorhergehende Aetherart dargestellt, als ölige, gelbliche Flüssigkeit erhalten, die bei 280° unter Zersetzung siedet und in Wasser etwas löslich ist, leicht aber in Alkohol und Aether.

Cyansäure-Aethyläther (cyansaures Aethyloxyd), $C_4H_5O\,.\,C_2NO$ oder $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, und Cyanursäure-Aethyläther (cyanursaures Aethyloxyd), $3\,C_4H_5O\,.\,C_6N_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}3\,C_2N\\3\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_6$, entstehen gemeinschaftlich bei der trocknen Destillation von cyansaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali, und lassen sich durch Rectification trennen. Ersterer ist eine leicht bewegliche, bei 60° siedende Flüssigkeit von heftigem Geruch (Dampfdichte 2,4). Letzterer bildet grosse, bei 85° schmelzbare Krystalle; er siedet erst bei 276° (Dampfdichte 7,2). Beim Kochen mit Kali zerfallen beide Aetherarten nicht in Alkohol und Cyansäure oder Cyanursäure, sondern in Kohlensäure und Aethylamin ($C_4H_7N$):

$$C_6H_5NO_2 + 2HO = 2CO_2 + C_4H_7N.$$

Der Cyansäureäther vereinigt sich mit Chlorwasserstoffgas zu einer bei 95° siedenden Flüssigkeit, $C_4H_5O\,.\,C_2NO + HCl$, die durch Wasser sogleich in Kohlensäure und salzsaures Aethylamin zersetzt wird.

Salicylsäure-Methyl-Aethyläther (salicylsaures Methyläthyloxyd), $C_2H_3O\,.\,C_4H_5O\,.\,C_{14}H_4O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\C_2H_3\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$. Diese neutrale Aetherart, welche gleichzeitig zwei verschiedene Alkoholradicale enthält, wird durch Erwärmen der Kaliumverbindung der Methylsalicylsäure mit Aethyljodür in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Es ist eine bei 262° siedende neutrale Flüssigkeit.

## Aethersäuren.

328. Aether-Schwefelsäure, $HO . C_4H_5O . 2SO_3$ oder $H . \left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_4$. Diese auch Weinschwefelsäure oder Aethyloxydschwefelsäure genannte Säure bildet sich, so oft Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommt. Durch Neutralisation mit einer Basis stellt man zuerst ein ätherschwefelsaures Salz dar, und scheidet aus diesem die Aether-Schwefelsäure durch Zusatz von Schwefelsäure ab. Durch Verdunsten im luftleeren Raum erhält man endlich die Aetherschwefelsäure als eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von 1,317 specif. Gewicht. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, zerfällt aber damit schnell in Alkohol und freie Schwefelsäure. Die Aether-Schwefelsäure bildet mit 1 Aeq. Metall neutrale lösliche Salze. Am leichtesten stellt man das Kalk-, Baryt- oder Bleisalz dar, indem man zu dem Gemenge gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, welches sich bei dem Mischen auf etwa 60 bis 70° erwärmt hat, zuerst Wasser, und hierauf kohlensauren Kalk, Baryt oder Bleioxyd setzt. Die in der Mischung vorhandene freie Schwefelsäure scheidet sich in Verbindung mit diesen Basen ab, während die Aether-Schwefelsäure ein lösliches Salz bildet, das durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Die ätherschwefelsauren Salze verändern sich in alkalisch reagirender Lösung nicht, sobald aber die Lösung durch die Gegenwart einer freien Säure eine saure Reaction hat, so zerfallen sie bei dem Abdampfen in Alkohol, Schwefelsäure und schwefelsaure Salze. Mit Ausnahme der Alkalisalze werden die übrigen Salze in gleicher Weise zersetzt, wenn man sie in feuchtem Zustande aufbewahrt.

Aetherschwefelsaurer Kalk, $CaO . C_4H_5O . 2SO_3 + 2HO$ oder $Ca . \left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_4 + 2aq$. Dieses Kalksalz, dessen Darstellung vorher erwähnt ist, krystallisirt in wasserhellen, perlglänzenden, vierseitigen Tafeln, die über Schwefelsäure im luftleeren Raum 2 Aeq. Krystallwasser verlieren. Es löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Fällt man aus seiner wässerigen Lösung den Kalk durch kohlensaures Kali, so bildet sich ätherschwefelsaures Kali, das durch Eindampfen in grossen, wasserhellen Tafeln von der Formel $KO . C_4H_5O . 2SO_3$ erhalten wird, die in Wasser äusserst leicht löslich sind.

Die Salze der Aetherschwefelsäure setzen sich mit anderen Salzen, mit denen man sie trocken mischt und erhitzt, oder in concentrirter Lösung erwärmt, in der Weise um, dass ein Austausch der Säuren stattfindet, ähnlich wie bei unorganischen Salzen: so giebt ätherschwefelsaures Kali, mit essigsaurem Kali erwärmt, schwefelsaures Kali und essigsaures Aethyloxyd:

$$KO \cdot C_4H_5O \cdot 2SO_3 + KO \cdot C_4H_3O_3 = 2(KO \cdot SO_3) + C_4H_5O \cdot C_4H_3O_3.$$

Erhitzt man dagegen die ätherschwefelsauren Salze für sich, so destillirt eine schwere, ölartige Flüssigkeit über, die man schweres Weinöl genannt hat. Beim Erwärmen mit Wasser oder Kali scheidet das schwere Weinöl ein auf Wasser schwimmendes Oel ab, das man leichtes Weinöl oder Aetherol ($C_4H_4$) genannt hat. Das Aetherol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 280° kocht. Es ist dem ölbildenden Gase isomer (wahrscheinlich polymer). Beim Stehen in der Kälte scheidet sich gewöhnlich neben dem Aetherol ein fester, krystallinischer Körper ab, den man Aetherin genannt hat; derselbe schmilzt bei 110° und sublimirt bei 260°. Er ist dem Aetherol isomer.

Aethyldithionsäure (ätherschweflige Säure):

$$HO \cdot C_4H_5 \cdot S_2O_5 \text{ oder } \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ H \cdot C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4.$$

329. Die Aethyldithionsäure, welche sich durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff von der Aetherschwefelsäure unterscheidet, wird durch Oxydation des Zweifach-Schwefeläthyls, des Mercaptans und des Schwefelcyanäthyls mittelst Salpetersäure erhalten. Man kann diese Säure entweder als eine mit Aethyl gepaarte Unterschwefelsäure, oder auch als eine Verbindung von schwefliger Säure betrachten, in welchem Falle sie den Namen ätherschweflige Säure erhalten würde.

Hat man die Salpetersäure mit einem der vorhererwähnten Körper erwärmt, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln, und zuletzt die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, so stellt man durch Neutralisation mit kohlensaurem Bleioxyd zuerst das Bleisalz der Säure, $PbO \cdot C_4H_5 \cdot S_2O_5$, dar, welches im Wasser gelöst bleibt und durch Abdampfen in farblosen Blättern erhalten wird. Das Bleisalz giebt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, freie Aethyldithionsäure, die durch Eindam-

pfen ihrer Lösung als eine ölartige Flüssigkeit erhalten wird, welche nach längerer Zeit sich häufig in Krystalle verwandelt. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich und von unangenehm saurem Geschmack. Die äthyldithionsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, krystallisirbar, und vertragen eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung. Schmilzt man sie mit Kalihydrat, so erhält man gleiche Aequivalente von schwefligsaurem und schwefelsaurem Kali, so wie es bei der Unterschwefelsäure der Fall ist.

## Aetherphosphorsäuren.

330. Bringt man wasserfreie Phosphorsäure mit Aether oder Alkohol allmälig zusammen, indem man den Dampf des Alkohols durch die Phosphorsäure absorbiren lässt, so bildet sich eine Verbindung derselben mit Aethyloxyd, welche bei Zusatz von Wasser sich löst, und mit Bleioxyd gesättigt ein lösliches Bleisalz der Biätherphosphorsäure liefert.

Die Biätherphosphorsäure, $HO \cdot 2C_4H_5O \cdot PO_5$ oder $H \cdot 2C_4H_5 \left.\begin{matrix}PO_2\end{matrix}\right\} O_6$, wird aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und durch Eindampfen als eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten. Das biätherphosphorsaure Bleioxyd krystallisirt in seideglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung

$$PbO \cdot 2C_4H_5O \cdot PO_5 \text{ oder } Pb \cdot 2C_4H_5 \left.\begin{matrix}PO_2\end{matrix}\right\} O_6,$$

schmilzt bei 180° und liefert in höherer Temperatur eine ätherisch riechende Flüssigkeit von neutralem phosphorsaurem Aethyloxyd, $3C_4H_5O \cdot PO_5$ oder $3C_4H_5 \left.\begin{matrix}PO_2\end{matrix}\right\} O_6$. Das specif. Gewicht dieser Flüssigkeit ist 1,086; sie siedet bei 210°, doch steigt der Siedepunkt rasch. Die Bildung des Phosphorsäure-Aethers wird dargestellt durch die Gleichung:

$$2(PbO \cdot 2C_4H_5O \cdot PO_5) = 3C_4H_5O \cdot PO_5 + 2PbO \cdot C_4H_5O \cdot PO_5.$$

Als Rückstand bleibt hierbei das Bleisalz einer neuen Säure, welche man Aetherphosphorsäure nennt. Die Aetherphosphorsäure bildet sich auch leicht beim Vermischen von Alkohol mit syrupdicker Phosphorsäure. Die Mischung wird kurze Zeit erwärmt, dann mit Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Eindampfen der ätherphosphorsaure Baryt, $2BaO \cdot C_4H_5O \cdot PO_5 + 12HO$, in farblosen sechsseitigen Säulen. Er ist in

kochendem Wasser schwieriger löslich als in kaltem, so dass die kaltgesättigte Lösung beim Kochen einen Niederschlag bildet. Das ätherphosphorsaure Bleioxyd,

$$2PbO \cdot C_4H_5O \cdot PO_5 \text{ oder } \left.\begin{matrix} 2Pb \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} PO_2 O_6,$$

ist in Wasser fast unlöslich.

Diese drei verschiedenen Aethyl-Verbindungen der Phosphorsäure entsprechen den drei verschiedenen Salzreihen der Phosphorsäure.

331. Aethersalicylsäure (salicylsaures Aethyloxyd):

$$C_4H_5O \cdot C_{14}H_5O_5 \text{ oder } \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} C_{14}H_4O_2 O_4,$$

wird durch Destillation von Alkohol, Salicylsäure und Schwefelsäure als eine farblose, schwere ölartige Flüssigkeit erhalten, die bei 230° siedet. Wie die entsprechende Methylverbindung verbindet sich auch diese Aetherart mit 1 Aeq. Metall zu eigenthümlichen Salzen. Ueberschüssiges Kali zerlegt sie in Alkohol und Salicylsäure.

Aetherweinsäure (Aethyloxydweinsäure):

$$HO \cdot C_4H_5O \cdot C_8H_4O_{10} \text{ oder } \left.\begin{matrix} h_2 \\ H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} C_8H_2O_4 O_8.$$

332. Die Aetherweinsäure bildet sich bei dem Auflösen von Weinsäure in wasserfreiem Alkohol in der Wärme, und wird von der beigemengten Weinsäure durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt getrennt. Es scheidet sich hierbei unlöslicher weinsaurer Baryt ab, und die filtrirte Flüssigkeit, welche ätherweinsauren Baryt gelöst enthält, giebt beim Verdunsten dieses Salz in perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln von der Formel:

$$BaO \cdot C_4H_5O \cdot C_8H_4O_{10} \text{ oder } \left.\begin{matrix} h_2 \\ Ba \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} C_8H_2O_4 O_8.$$

Fällt man aus der Lösung dieses Salzes den Baryt durch Schwefelsäure aus, so erhält man beim Verdunsten die Aetherweinsäure in farblosen rhombischen Prismen krystallisirt. Die Säure schmeckt sehr sauer; in Wasser und Alkohol ist sie löslich, nicht in Aether. Sie zerfällt schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung allmälig in Alkohol und Weinsäure.

Traubensäure und Antiweinsäure geben ähnliche saure Aetherarten.

Aethersulfokohlensäure (Xanthogensäure):

$$HO . C_4H_5O . 2CS_2 \text{ oder } H . \begin{matrix} C_2S_2 \\ C_4H_5 \end{matrix} \Big| \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix}$$

333. Diese Säure wird in Verbindung mit Kali durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff erhalten, wobei das Kalisalz sich augenblicklich in feinen seideglänzenden Nadeln abscheidet. Das xanthogensaure Kali, $KO . C_4H_5O . 2CS_2$, löst sich in Wasser leicht auf, weniger in Alkohol. Durch Zusatz von Kupferoxydlösung erhält man einen gelben flockigen Niederschlag von xanthogensaurem Kupferoxydul, $Cu_2O . C_4H_5O . 2CS_2$, während die Flüssigkeit andere Producte gelöst behält. Die Xanthogensäure scheidet man aus dem Kalisalz durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als eine farblose, ölartige Flüssigkeit ab, welche in Wasser untersinkt. Beim gelinden Erwärmen wird sie in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zerlegt. Sie bildet mit den Basen meist gelbgefärbte Salze; nur die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich.

Die Verwandlung des Kalisalzes der Säure durch Jod ist von Interesse. Vermischt man beide Stoffe in weingeistiger Lösung, so scheidet sich Jodkalium ab und die Flüssigkeit hinterlässt bei dem Verdunsten Krystalle von der Formel $C_4H_5O . C_2S_4O$. Diese Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$KO . C_4H_5O . 2CS_2 + J = KJ + C_4H_5O . C_2S_4O.$$

Die Krystalle schmelzen schon in der Wärme der Hand; sie lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen zersetzen sie sich leicht.

---

## Haloïdverbindungen des Aethyls.

### Aethylchlorür: $C_4H_5Cl$.

334. Die Chlorwasserstoffsäure setzt sich mit dem Alkohol in Aethylchlorür (Chloräthyl) und Wasser um:

$$C_4H_5O . HO + HCl = C_4H_5Cl + 2HO.$$

Vermischt man daher concentrirte Salzsäure mit Alkohol und erhitzt, so entweicht Aethylchlorür. Am besten stellt man das Chloräthyl durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine erwärmte Mischung von Alkohol und concentrirter

Schwefelsäure dar, wobei das Chloräthyl sich verflüchtigt, und nachdem es durch lauwarmes Wasser von beigemengtem Chlorwasserstoffgas befreit ist, in einer Kältemischung verdichtet wird.

Beim längeren Erwärmen von Aethylen (Elayl) mit Chlorwasserstoffsäure vereinigen sie sich zu Aethylchlorür:

$$C_4H_4 + HCl = C_4H_5Cl.$$

Das Chloräthyl ist eine äusserst flüchtige, farblose Flüssigkeit von 0,874 specif. Gewicht. Es siedet bei 11°. Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit grünlich gesäumter Flamme. 1 Aeq. Chloräthyl liefert 4 Vol. Dampf.

In Wasser ist es nur wenig löslich, mischt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt es sich zu einer ölartigen Flüssigkeit, $C_4H_5Cl + 2SO_3$.

### Aethylbromür: $C_4H_5Br$.

335. Das Aethylbromür (Bromäthyl) wird leicht aus einer Mischung von Weingeist und Brom erhalten, zu welcher man nach und nach kleine Stücke von Phosphor bringt. Man destillirt und fällt das Bromäthyl durch Zusatz von Wasser aus dem Destillate. Das Bromäthyl ist eine wasserhelle, sehr flüchtige Flüssigkeit von 1,40 specif. Gewicht, die stark ätherisch riecht und süsslich schmeckt. Es siedet bei 41°.

### Aethyljodür: $C_4H_5J$.

336. Zur Darstellung von Aethyljodür (Jodäthyl) löst man Jod in absolutem Alkohol auf, bringt ein Stück Phosphor hinzu, und wartet, bis eine Entfärbung stattgefunden hat, worauf man wieder Jod hinzusetzt, und so allmälig beträchtliche Mengen von Jod mit dem Aethyl verbindet. Durch Schütteln mit Wasser und Destillation reinigt man das Jodäthyl.

Jod und Phosphor bilden mit dem Wasser des Alkohols Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure, welche letztere mit dem Aethyloxyd sich in Wasser und Jodäthyl umsetzt.

Das Jodäthyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,946 specif. Gewicht bei 16°; es siedet bei 72°. In Wasser ist es nur wenig löslich, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Das Jodäthyl zerlegt sich, mit Silbersalzen zusammengebracht, besonders beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren, in Jodsilber und eine Aethylverbin-

dung, indem das Silber des Silbersalzes durch Aethyl vertreten wird; kohlensaures Silberoxyd giebt, mit Aethyljodür erhitzt, kohlensaures Aethyloxyd und Jodsilber. Silberoxyd und Aethyljodür verwandeln sich in Aether und Jodsilber.

337. Chlor-, Brom- und Jodäthyl zeigen viele Aehnlichkeit in ihrem Verhalten gegen chemische Reagentien. Sie liefern, wenn man sie mit Kalikalk erhitzt, ölbildendes Gas, $C_4H_4$, nach der Gleichung:

$$C_4H_5Cl + KO = C_4H_4 + KCl + HO.$$

Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, werden sie dagegen in Aether und Chlor-, Brom- oder Jodkalium verwandelt:

$$C_4H_5Cl + C_4H_5O.KO = 2(C_4H_5O) + KCl.$$

Aethylcyanür: $C_4H_5Cy = C_6H_5N$.

338. Das Aethylcyanür (Propionitril) stellt man durch Erhitzen von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali dar, wobei es, gewöhnlich verunreinigt mit anderen Körpern, überdestillirt, von welchen es durch Schütteln mit Wasser und Salzsäure und Rectification befreit wird. Leichter erhält man es bei der Einwirkung von Aethyljodür auf eine alkoholische Lösung von Cyankalium. Das reine Cyanäthyl ist ein Oel von nicht unangenehm ätherischem Geruch, siedet bei 82° und löst sich in Wasser in geringer Menge auf, schwieriger in Kochsalzlösung. Specif. Gewicht 0,787. Durch Säuren, sowie durch die Alkalien, wird es unter Aufnahme von Wasser in Propionsäure und Ammoniak zerlegt:

$$C_6H_5N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3.$$

Das Cyanäthyl kann auch durch Destillation von propionsaurem Ammoniak und wasserfreier Phosphorsäure erhalten werden. Kalium greift das Cyanäthyl heftig an und verwandelt sich in Cyankalium. Die Gegenwart von Kalihydrat, mit dem die Kaliumstücke gewöhnlich überzogen sind, bewirkt, dass sich hierbei kein Aethyl, sondern Aethylwasserstoff, $C_4H_6$, entwickelt; gleichzeitig entsteht hierbei Cyanäthin.

---

## Schwefelverbindungen des Aethyls.

339. Einfach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$, wird durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lö-

sung von Einfach-Schwefelkalium bei dem Erwärmen erhalten, wobei das Schwefeläthyl mit Weingeist gemengt überdestillirt und durch Zusatz von Wasser als eine leichte Oelschicht abgeschieden wird. Es ist in Wasser beinahe unlöslich, siedet bei 73° und hat ein specif. Gewicht von 0,825.

340. Zweifach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_4$, und Dreifach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S_3$, entstehen bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Zweifach- oder Dreifach-Schwefelkalium, wobei sie in Form von gelben Oeltropfen überdestilliren. Das reine Zweifach-Schwefeläthyl ist indessen eine farblose Flüssigkeit von widrig knoblauchartigem Geruch, die bei 151° siedet und fast ebenso schwer wie Wasser ist.

341. Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl oder Mercaptan, $HS.C_4H_5S$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$. Diese dem Alkohol in gewisser Beziehung correspondirende Flüssigkeit, entsteht durch doppelte Zersetzung von ätherschwefelsaurem Kali und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium:

$$KO.C_4H_5O.2SO_3 + KS.HS = 2(KO.SO_3) + C_4H_6S_2.$$

Am besten stellt man das Mercaptan durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, und Destillation der Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kali dar, wobei es als eine leichte Schicht auf dem mit übergehenden Wasser schwimmt. Um es ganz rein zu erhalten, stellt man zuerst durch Digeriren mit Quecksilberoxyd Quecksilbermercaptid dar, und behandelt dieses mit trocknem Schwefelwasserstoff, wobei Schwefelquecksilber zurückbleibt und das Mercaptan überdestillirt. Das Mercaptan ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,835 specif. Gewicht, die bei 36° siedet. Bei raschem Verdunsten derselben an der Luft erstarrt der Rest durch die Verdunstungskälte zu einer blättrigen Krystallmasse. Es besitzt einen durchdringenden knoblauchartigen Geruch und Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit vielen Metalloxyden bildet es unter Abscheidung von Wasser, Schwefeläthyl-Schwefelmetalle (Mercaptide genannt), am leichtesten mit Quecksilber (daher der Name Mercaptan von *Mercurio aptum*) und mit Gold.

Das Schwefelquecksilber-Schwefeläthyl, $HgS.C_4H_5S$

oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$, auch Quecksilbermercaptid genannt, wird durch Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem durch Eis kalt gehaltenen Gefäss dargestellt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in weissen silberglänzenden Blättern, die bei 86° schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. In Wasser ist es wenig löslich. Eine ähnliche Goldverbindung von der Formel $AuS.C_4H_5S$ fällt beim Vermischen verdünnter alkoholischer Lösungen von Mercaptan und Goldchlorid als eine weisse, breiartige Masse nieder. Das Kaliummercaptid lässt sich nicht unmittelbar aus Mercaptan und Kali darstellen, bildet sich aber bei dem Behandeln von Mercaptan mit Kalium, wobei es sich in weissen Krystallen abscheidet.

Man kennt den Schwefelverbindungen entsprechende Selenverbindungen, welche man durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Selenkalium oder Selenwasserstoff-Selenkalium erhält.

Schwefelcyanäthyl: $C_4H_5.CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$.

342. Es wird durch Destillation der concentrirten Lösungen von ätherschwefelsaurem Baryt und Schwefelcyankalium erhalten. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,02 specif. Gewicht, die bei 146° siedet und nach Knoblauch riecht. Durch Kalilauge wird es beim Erwärmen in Zweifach-Schwefeläthyl, cyansaures Kali und Cyankalium zersetzt.

## Verwandlungen der Aethylverbindungen.

343. Durch Einwirkung des Sauerstoffs, Chlors, Broms u. a. wird dem Aethyl Wasserstoff entzogen, welcher gewöhnlich durch eine äquivalente Menge Sauerstoff, Chlor oder Brom ersetzt wird. Das Aethyl geht hierbei in Acetyl, $C_4H_3O_2$, oder entsprechende Radicale, z. B. $C_4H_3Cl_2$, $C_4H_3Br_2$, über, in welchen zuletzt sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten werden kann.

### Einwirkung des Chlors auf Aether.

344. Der Aether wird durch Chlor mit Lebhaftigkeit angegriffen, er erwärmt sich bedeutend und bei raschem Zutritt von Chlor schwärzt er sich oder entzündet sich sogar, beson-

ders im Sonnenlicht. Lässt man die Einwirkung zuerst im Dunkeln stattfinden und sorgt dafür, dass stets der Aether im Ueberschuss vorhanden ist, so bildet sich zuerst Monochloräther (Monochloräthyloxyd), $C_4H_4ClO$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_4Cl\\C_4H_4Cl\end{matrix}\right\}O_2$, eine bei 180° siedende Flüssigkeit. Es wird hierbei eine grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure frei, welche sich mit dem Aethyloxyd in Chloräthyl und Wasser umsetzt. Leitet man fortwährend in zerstreutem Licht in die Flüssigkeit, in welcher sich das Monochloräthyloxyd gebildet hat, Chlorgas ein, so wird ein weiteres Aequivalent Wasserstoff durch Chlor substituirt, und es entsteht Bichloräther, $C_4H_3Cl_2O$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3Cl_2\\C_4H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$, eine fenchelartig riechende Flüssigkeit von 1,50 specif. Gewicht, welche beim Erhitzen sich zersetzt. Mit einer Lösung von Kalihydrat in Weingeist liefert sie leicht essigsaures Kali und Chlorkalium:

$$C_4H_3Cl_2O + 3KO = KO.C_4H_3O_3 + 2KCl.$$

Das Radical $C_4H_3Cl_2$ entsteht aus Aethyl, $C_4H_5$, durch Vertretung von 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor. Es entspricht dem Acetyl, $C_4H_3O_2$, wenn man darin 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor ersetzt denkt.

Setzt man den Bichloräther der Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht aus, so erhält man an Chlor stets reichere und an Wasserstoff ärmere Verbindungen und als letztes Product, welches durch einen Ueberschuss von Chlor erzeugt wird, tritt der Perchloräther, $C_4Cl_5O$ oder $\left.\begin{matrix}C_4Cl_5\\C_4Cl_5\end{matrix}\right\}O_2$, auf. Derselbe bildet weisse Krystalle, die bei 69° schmelzen und beim Erhitzen auf 300° eine Zersetzung erleiden, wobei Chloraldehyd (149) und Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff auftreten:

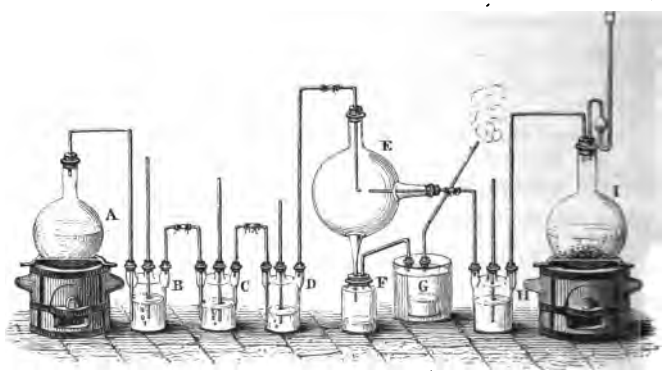
$$2(C_4Cl_5O) = C_4Cl_4O_2 + 2C_2Cl_3.$$

### Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür.

345. Chlor und Chloräthyl wirken in zerstreutem Licht nicht auf einander ein, aber im Sonnenlicht tritt unter Wärmeentwickelung eine lebhafte Zersetzung ein, bei welcher neben Chlorwasserstoffsäure substituirte Chlorverbindungen entstehen, deren Zusammensetzung je nach der Menge des Chlors wechselt. Um die Einwirkung regeln zu können, wendet man zweckmässig folgenden Apparat an (Fig. 23 a. f. S.). In dem Kolben *A* entwickelt man durch Erhitzen einer Mischung von Alkohol

und rauchender Chlorwasserstoffsäure Chloräthyl, welches man in der Flasche *B* mit Wasser wäscht, in *C* durch concentrirte

Fig. 23.




Schwefelsäure und endlich noch durch die mit Wasser gefüllte Flasche *D* leitet. In *E* trifft das Chloräthyl mit Chlorgas zusammen, das man aus dem Kolben *I* entwickelt und in *H* mit Wasser gewaschen hat. Die durch die Einwirkung beider Gase entstehenden Producte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in das Gefäss *F* rinnt, während die flüchtigeren Producte in der kalt gehaltenen Flasche *G* sich ansammeln, aus welcher das gebildete Chlorwasserstoffgas entweicht. Der Ballon *E* muss wenigstens zu Anfang dem directen Sonnenlichte ausgesetzt sein. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so bedarf es nicht weiter des Lichtes zur Fortsetzung derselben. Sorgt man dabei dafür, dass das Chloräthyl stets im Ueberschusse vorhanden ist, so bildet sich hauptsächlich Monochloräthylchlorür, $C_4 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$, welches in der Flasche *G* sich verdichtet, während die chlorreicheren Producte in *F* zurückbleiben. Das Monochloräthylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 60° siedet. Es wird durch Kali nicht verändert und selbst metallisches Kalium behält darin seinen Metallglanz unverändert. Es ist mit dem Aldehydenchlorid (Aethylidenchlorid) (144) identisch.

Durch successive Behandlung der vorhergehenden Verbindung mit Chlorgas im Sonnenlicht wird in derselben ein Aequi-

valent Wasserstoff nach dem anderen durch Chlorgas vertreten, so dass nach und nach die Verbindungen $C_4H_3Cl_3$, $C_4H_2Cl_4$, $C_4HCl_5$ und zuletzt $C_4Cl_6$ entstehen. Alle diese Verbindungen gehören indessen wahrscheinlich nicht mehr der Aethylreihe, sondern der Acetylreihe an. Durch Kalihydrat (in alkoholischer Lösung) werden diese gechlorten Aetherarten in der Weise zersetzt, dass Chlorkalium und eine Säure entstehen; das Bichloräthylchlorür giebt z. B. Essigsäure nach der Gleichung:

$$C_4H_3Cl_3 + 4\,KO = KO.C_4H_3O_3 + 3\,KCl.$$

Das Tetrachloräthylchlorür, $C_4HCl_5$, wird als *Aether anaestheticus* angewendet.

### Einwirkung des Chlors auf die zusammengesetzten Aetherarten.

346. Das Chlor verhält sich gegen diese in ähnlicher Weise wie gegen die vorhergehenden Stoffe, indem es ihnen Wasserstoff entzieht, der durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt wird. Als letztes Product wird häufig ein Körper erhalten, in welchem sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

Das essigsaure Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_4H_3O_3$, wird durch Einwirkung des Chlors zuerst in Bichloressigäther, $C_4H_3Cl_2O.C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3\,O_2\\C_4H_3\,Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$, verwandelt, worin man die Radicale Acetyl, $C_4H_3O_2$, und Bichloräthyl, $C_4H_3Cl_2$, annehmen kann. Es ist eine beim Erwärmen sich zersetzende Flüssigkeit, welche mit alkoholischer Kalilösung essigsaures Kali und Chlorkalium liefert:

$$C_8H_6Cl_2O_4 + 4\,KO = 2\,(KO.C_4H_3O_3) + 2\,KCl.$$

Lässt man dagegen das Chlor im Ueberschuss und im starken Sonnenlicht einwirken, so erhält man den Perchloressigäther, $C_4Cl_5O.C_4Cl_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4Cl_3\,O_2\\C_4Cl_3\,Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$. Dieser ist ein farbloses Oel von 1,79 specif. Gewicht bei 25°, das bei 245° unter anfangender Zersetzung siedet. Leitet man den Dampf durch eine auf 400° erhitzte Glasröhre, so verwandelt sich dasselbe ohne Aenderung der Zusammensetzung in den früher beschriebenen Chloraldehyd (149), $C_8Cl_8O_4 = 2\,(C_4Cl_4O_2)$. Mit Kalilauge zerfällt der Aether rasch in trichloressigsaures Kali und Chlorkalium:

$$C_8Cl_8O_4 + 4\,KO = 2\,(KO.C_4Cl_3O_3) + 2\,KCl.$$

Der Oxaläther, $C_4H_5O.C_2O_3$ oder $2\,\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Chlor im Sonnenlicht und bei gleichzeitigem Erwärmen in Perchloroxaläther, $C_4Cl_5O.C_2O_3$ oder $2\,\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_4Cl_5\end{matrix}\right\}O_4$, verwandelt, der in farblosen vierseitigen Tafeln krystallisirt, bei 144° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt, wobei Chloraldehyd, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd entstehen:

$$C_6Cl_5O_4 = C_4Cl_4O_2 + CClO + CO.$$

Durch Kali wird derselbe in oxalsaures Kali, trichloressigsaures Kali und Chlorkalium verwandelt:

$$C_6Cl_5O_4 + 4KO = KO.C_2O_3 + KO.C_4Cl_3O_3 + 2KCl.$$

### Einwirkung des Chlors auf Alkohol.

347. Das Chlor wirkt sehr lebhaft auf Alkohol ein und liefert sehr verschiedenartige Producte, je nachdem der Alkohol mehr oder weniger wasserhaltig ist. Leitet man trocknes Chlorgas in absoluten Alkohol, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, und als letztes Product bildet sich vorzugsweise Chloral, $C_4Cl_3HO_2$, das wir schon früher (145) beschrieben haben. Die gleichzeitig gebildete Chlorwasserstoffsäure vereinigt sich mit einem Theil des Alkohols unter Abscheidung von Wasser zu Chloräthyl, welches durch Chlor in die oben erwähnten Substitutionsproducte und zuletzt in Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff verwandelt wird. Bei Gegenwart von Wasser wird der Alkohol zum Theil auch zuerst in Aldehyd und später in Essigsäure verwandelt, $C_4H_6O_2 + 2HO + 4Cl = C_4H_4O_4 + 4HCl$. Die Essigsäure erleidet aber durch Chlor die früher erwähnte Umwandlung in Chloressigsäure. Dies sind noch nicht alle Producte, welche sich hierbei bilden. In der That vereinigt sich ein Theil der Essigsäure, sowie der gechlorten Essigsäure mit Aethyloxyd zu Aetherarten, welche durch Chlor weiter die oben erwähnten Substitutionsproducte liefern können. Man sieht hieraus, wie zahlreich die Producte der Einwirkung von Chlor auf einen einzigen Körper sein können.

### Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Alkohol.

348. Die concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Alkohol unter Wärmeentwickelung und bildet Aetherschwefelsäure (328). Beim Erhitzen der Mischung bildet sich bei

120 bis 160° Aether (323), in höherer Temperatur aber ölbildendes Gas, $C_4H_4$ (390), wobei gleichzeitig in Folge weiterer Einwirkung schweflige Säure, Kohlensäure und schwarze kohlenartige Producte auftreten.

---

Propyl-Alkohol (Propyloxydhydrat):

$$C_6H_7O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

349. Der Propyl-Alkohol (Trityl-Alkohol) wurde in dem aus Weintrestern gewonnenen Fuselöl gefunden. Er bildet sich auch aus Propylen, $C_6H_6$ (414), wenn man es erst von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt, hierauf mit Wasser verdünnt und destillirt.

Er ist eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, welche bei 96 bis 97° siedet, leichter als Wasser ist und sich damit in jedem Verhältniss mischen lässt. Chlorkalium scheidet ihn aus der wässerigen Lösung als leichte Schicht ab. Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu Propylätherschwefelsäure: $HO.C_6H_7O.2SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H.C_6H_7\end{matrix}\right\} O_4$.

---

Butyl-Alkohol (Butyloxydhydrat):

$$C_8H_9O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

350. Der Butyl-Alkohol (Tetrylalkohol) wurde als ein Bestandtheil mancher Arten von Fuselöl gefunden. Destillirt man dasselbe und sammelt die zwischen 108 und 118° übergehenden Theile für sich auf, kocht sie zur Zerstörung zusammengesetzter Aetherarten mit Kali und fängt bei einer neuen Destillation das bei 109° Uebergehende für sich auf, so erhält man den Butylalkohol als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,8032 specif. Gewicht, die einen dem Amylalkohol ähnlichen unangenehmen Geruch besitzt. In Wasser ist er nur wenig löslich. Durch schmelzendes Kalihydrat wird

derselbe unter Entwickelung von Wasserstoff in buttersaures Kali verwandelt:

$$C_8H_{10}O_2 + HO.KO = KO.C_8H_7O_3 + 4H.$$

Aus dem Butyl-Alkohol hat man schon eine grosse Anzahl von Butyl-Verbindungen dargestellt, welche mit den entsprechenden Aethyl-Verbindungen nahe übereinstimmen. Wir führen folgende an:

Butyl (Tetryl): $C_8H_9$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$

351. Durch Zersetzung von Butyljodür mit Natrium, oder durch die Elektrolyse des valeriansauren Kalis (162) wird es als eine bei 108° siedende, ölartige Flüssigkeit von 0,700 specif. Gewicht erhalten. In Alkohol und Aether ist es löslich, die Dampfdichte beträgt 4,05. Zerlegt man ein Gemenge von Aethyljodür und Butyljodür mit Natrium, so erhält man nicht etwa ein Gemenge von Aethyl und Butyl, sondern eine homogene Flüssigkeit, Aethylbutyl, $C_4H_5.C_8H_9$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right.$. Es siedet bei 62° und hat ein specif. Gewicht von 0,701 bei 0°. Die Existenz dieser Verbindung (und man kennt viele ähnliche, wie z. B. Aethylamyl, Butylcaproyl), welche dem Aethyl, Butyl und den übrigen Alkoholradicalen ganz entsprechend sich verhält, spricht sehr zu Gunsten der Theorie, dass die Alkoholradicale im freien Zustande aus 2 Aeq. Radical, zu einem Molekül vereinigt, bestehen.

Butyläther-Schwefelsäure:

$$HO.C_8H_9O.2SO_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H.C_8H_9\end{matrix}\right\}O_4.$$

352. Sie bildet sich beim Vermischen von Butyl-Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure; man sättigt nach dem Verdünnen mit Wasser durch kohlensauren Baryt, und erhält beim Verdunsten butylätherschwefelsauren Baryt: $BaO.C_8H_9O.2SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\Ba.C_8H_9\end{matrix}\right\}O_4$, in weissen, fettig anzufühlenden Blättchen.

Butyljodür, $C_8H_9J$.

353. Butylalkohol wird mit Jod und Phosphor zusammengebracht. Es ist eine farblose, bei 121° siedende Flüssigkeit.

Amyl-Alkohol (Amyloxydhydrat):

$$C_{10}H_{11}O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

354. Diese Alkoholart bildet den Hauptbestandtheil des bei dem Rectificiren des Kartoffel- oder Kornbranntweins als Nebenproduct erhaltenen Fuselöls. Dasselbe destillirt hierbei zuletzt über und wird in den Branntweinbrennereien für sich aufgefangen. Dieses rohe Fuselöl, welches neben Amylalkohol namentlich auch Weingeist und freie Säuren enthält, wird durch Schütteln mit Wasser, dem man etwas Kali zugesetzt hat, von Weingeist und Säuren befreit und zuletzt rectificirt. Die Flüssigkeit fängt wenig über 100° zu kochen an, sobald aber der Siedepunkt auf 132° gestiegen ist, geht fast reiner Amylalkohol über, den man durch wiederholte Rectificationen vollkommen reinigt.

Das Amyloxydhydrat ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von 0,825 spécif. Gewicht bei 0°, die bei — 23° krystallinisch erstarrt. Es kocht bei 132°, riecht durchdringend widrig und giebt auf Papier wieder verschwindende Fettflecken. In Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss mischbar. In Berührung mit Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz, sowie beim Erhitzen mit Kalihydrat oder endlich durch eine Mischung von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure geht der Amylalkohol in Valeriansäure über:

$$C_{10}H_{12}O_2 + 4O = C_{10}H_{10}O_4 + 2HO.$$

Der Amyl-Alkohol wirkt (links) circularpolarisirend. Es giebt aber auch einen optisch unwirksamen Amyl-Alkohol, der in den meisten Eigenschaften mit dem optisch wirksamen übereinstimmt; gewöhnlich sind beide in wechselndem Verhältniss in dem Fuselöl vermengt.

Die Entstehung des Fuselöls bei der Gährung ist noch nicht völlig aufgeklärt; vermuthlich entsteht es aus Traubenzucker nach folgender Gleichung:

$$5(C_{12}H_{12}O_{12}) = 4(C_{10}H_{12}O_2) + 12HO + 20CO_2.$$

Amyläther (Amyloxyd): $C_{10}H_{11}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\} O_2$.

355. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Amylalkohol schwärzt sich bei dem Erhitzen unter Entwicklung von schwef-

liger Säure, während eine Flüssigkeit überdestillirt, welche die polymeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ (Amylen), $C_{20}H_{20}$ und $C_{40}H_{40}$ gemengt mit Amyläther und unzersetztem Fuselöl enthält. Der Amyläther löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Durch Destillation erhält man hieraus den Amyläther als eine zwischen 170 und 183° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch und 0,779 specif. Gewicht. Der Amyläther tritt auch bei der trocknen Destillation der amylätherschwefelsauren Salze auf.

Behandelt man Amyläther-Kali, $C_{10}H_{11}O.KO$, mit Aethyljodür, oder Aethyläther-Kali, $C_4H_5O.KO$, mit Amyljodür, so erhält man Amyläthyläther, $C_{10}H_{11}O.C_4H_5O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, als eine bei 112° siedende ölartige Flüssigkeit. Die Existenz dieser Verbindung (und ähnlicher, wie z. B. Amylmethyläther, $C_{10}H_{11}O.C_2H_3O$) wird als ein Beweis angesehen, dass der Amyläther 2 Aeq. Amyl enthält.

$$\text{Amyl: } C_{10}H_{11} \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$$

356. Das den Amylverbindungen zu Grunde liegende Radical Amyl wird ähnlich wie das Methyl und Aethyl aus der Jodverbindung, beim Erhitzen mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren erhalten. Es tritt auch bei der Elektrolyse des capronsauren Kalis (166) auf. Das Amyl ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack (von 0,770 specif. Gewicht), die bei 155° siedet. Gleichzeitig mit dem Amyl bilden sich zwei flüchtige Flüssigkeiten, nämlich Amylen, $C_{10}H_{10}$, und Amylwasserstoff, $C_{10}H_{12}$, sowie auch eine gewisse Menge Zinkamyl, $C_{10}H_{11}Zn$, entsteht.

Die gemischten Radicale Aethylamyl, $C_4H_5.C_{10}H_{11}$, Butylamyl, $C_8H_9.C_{10}H_{11}$, erhält man bei der Behandlung der Gemische von Amyljodür und Aethyljodür oder Butyljodür als leichtflüchtige, ölartige Flüssigkeiten. Ersteres siedet bei 55°, letzteres bei 132°.

$$\text{Amylwasserstoff: } C_{10}H_{12} = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$$

357. Der Amylwasserstoff tritt bei der Zersetzung des Amyljodürs mit Zink in geringer Menge auf; rein erhält man ihn bei dem Erhitzen von Jodamyl mit Zink und Wasser:

$$C_{10}H_{11}J + 2Zn + HO = C_{10}H_{12} + ZnO.ZnJ.$$

Es ist eine bei 30° siedende, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die nicht von Wasser, aber sehr leicht von Alkohol oder Aether gelöst wird.

## Verbindungen des Amyläthers.

358. Der Amylalkohol bildet mit den Säuren, wie die vorhergehenden Alkohole, neutrale Amylätherarten und Amyläthersäuren, von welchen wir einige näher beschreiben wollen.

Salpetersäure-Amyläther, $C_{10}H_{11}O \cdot NO_5$, oder $\left.\begin{matrix}NO_4\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$, und Salpetrigsäure-Amyläther, $C_{10}H_{11}O.NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}NO_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$, bilden sich bei der Destillation von Salpetersäure und Amylalkohol; letztere Verbindung destillirt zuerst über und wenn die Temperatur auf 100° gestiegen ist, so beginnt auch erstere zu destilliren. Das salpetersaure Amyloxyd ist ein farbloses Oel von 0,994 specif. Gewicht, das bei 148° siedet.

Essigsäure-Amyläther (essigsaures Amyloxyd), $C_{10}H_{11}O \cdot C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$, wird durch Destillation von essigsaurem Kali, Fuselöl und Schwefelsäure dargestellt. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,857 specif. Gewicht, die bei 133° siedet. Diese Aetherart besitzt einen angenehmen Geruch nach Früchten, der besonders dann hervortritt, wenn man sie mit Alkohol verdünnt. Sie hat in der Parfümerie Eingang gefunden.

Valeriansäure-Amyläther (valeriansaures Amyloxyd), $C_{10}H_{11}O \cdot C_{10}H_9O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$, wird einfach durch Destillation von chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Fuselöl, als eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Aepfeln gewonnen. Er siedet bei 188°. Ein Theil des Fuselöls wird hierbei zu Valeriansäure oxydirt, die sich mit Amyloxyd vereinigt. Man wendet ihn gleichfall in der Parfümerie an.

Oxalsäure-Amyläther (oxalsaures Amyloxyd), $2\,C_{10}H_{11}O \cdot 2\,C_2O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\2\,C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Erhitzen von Fuselöl

mit Oxalsäure erhalten, wobei er sich als eine ölartige Schicht abscheidet und durch Destillation rein erhalten lässt. Er siedet bei 262° und riecht nach Wanzen.

Amyläther-Oxalsäure (Amyloxyd-Oxalsäure), HO. $C_{10}H_{11}O \cdot 2C_2O_3$ oder $H.\left.\begin{matrix}C_4 & O_4\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$, bildet sich zugleich mit der vorigen Verbindung, und wird durch Sättigen des Oels mit kohlensaurem Kalk beim Abdampfen in Verbindung mit Kalk erhalten.

Amyläther-Schwefelsäure (Amyloxyd-Schwefelsäure): $HO \cdot C_{10}H_{11}O \cdot 2SO_3$ oder $H.\left.\begin{matrix}S_2 & O_4\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$. Diese Säure entsteht beim Vermischen von Amylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure, wobei eine Erhitzung und Bräunung eintritt. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk scheidet man die freie Schwefelsäure ab, während amylätherschwefelsaurer Kalk gelöst bleibt und durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Man kann denselben in Alkohol auflösen und durch verdünnte Schwefelsäure den Kalk abscheiden, wodurch die Amyloxyd-Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, und beim freiwilligen Verdunsten als farbloser Syrup zurückbleibt, der zuweilen Krystallnadeln absetzt. Die Säure bildet mit den Basen neutrale, meist krystallisirbare, sämmtlich in Wasser, meist auch in Alkohol lösliche Salze. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen, ja selbst beim längeren Stehen an der Luft schon, zerfallen sie in Amyloxydhydrat und schwefelsaure Salze. Bei der trocknen Destillation liefert das Kalksalz Amylen, $C_{10}H_{10}$, und Amyloxyd neben anderen Producten.

Amyldithionsäure (amylätherschweflige Säure), HO. $C_{10}H_{11} \cdot S_2O_5$ oder $H.\left.\begin{matrix}S_2 & O_2\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$, entsteht bei dem Behandeln von Schwefelcyanamyl oder auch Amylsulfhydrat mit Salpetersäure, wobei man nach beendigter Einwirkung die Flüssigkeit eindampft, mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt und durch Eindampfen amyldithionsaures Bleioxyd, PbO. $C_{10}H_{11} \cdot S_2O_5$, in seideglänzenden Nadeln gewinnt; zersetzt man das in Wasser gelöste Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Verdunsten die Säure als eine farblose, dicke Flüssigkeit, die allmälig in Körnern krystallisirt. Die Amyldithionsäure bildet mit den Basen neutrale Salze, die in

Wasser und Alkohol sämmtlich löslich sind und leicht krystallisiren. Sie ist der Aethyldithionsäure (329) homolog und sehr ähnlich.

Amyläther-Sulfokohlensäure, $HO . C_{10}H_{11}O . 2CS_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_2\ S_2 \\ H . C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix}$, bildet sich unter denselben Umständen, wie die Aethyläther-Sulfokohlensäure (333) und verhält sich derselben entsprechend.

## Haloïdverbindungen des Amyls.

359. Amylchlorür, $C_{10}H_{11}Cl$. Amylalkohol und concentrirte Salzsäure lassen sich mit einander vermischen und geben bei der Destillation Amylchlorür als eine ölartige Flüssigkeit, die bei 102° siedet und einen angenehm ätherischen Geruch besitzt. Specif. Gewicht 0,886 bei 0°.

360. Amyljodür, $C_{10}H_{11}J$, bildet sich bei dem Mischen von Amylalkohol, Jod und Phosphor und wird durch Destilliren und Waschen mit Wasser rein erhalten. Es ist eine ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,511 specif. Gewicht bei 11°, die bei 147° siedet. Es entsteht auch beim Erwärmen von Amylen, $C_{10}H_{10}$, mit Jodwasserstoffsäure.

361. Amylcyanür (Capronitril), $C_{12}H_{11}N = C_{10}H_{11}Cy$, wird durch trockne Destillation von Cyankalium und amyloxydschwefelsaurem Kali dargestellt. Es ist eine dünne Flüssigkeit von 0,806 specif. Gewicht, die bei 146° siedet und einen eigenthümlichen, widerlichen Geruch besitzt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt das Cyanamyl in Ammoniak und Capronsäure:

$$C_{12}H_{11}N + KO + 3HO = KO . C_{12}H_{11}O_3 + NH_3.$$

## Schwefelverbindungen des Amyls.

362. Einfach-Schwefelamyl, $C_{10}H_{11}S$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} S_2$, wird durch Destillation von Amylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium als eine leichte, farblose Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch erhalten. Das Zweifach-Schwefelamyl, $C_{10}H_{11}S_2$, stellt man durch Destillation von amylätherschwefelsaurem Kali mit einer concentrirten Lösung von Zweifach-Schwefelkalium dar. Es ist eine gelbe, ölartige Flüssigkeit, die bei etwa 250° siedet.

363. Schwefelwasserstoff-Schwefelamyl (Amylmercaptan), $C_{10}H_{11}S \cdot HS$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\} S_2$, bildet sich bei der Destillation von amylätherschwefelsaurem Kali und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch, die bei 120° siedet und ein specif. Gewicht von 0,855 bei 0° besitzt. Mit Metallsalzen zersetzt es sich so, dass 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall ersetzt wird. Namentlich heftig findet diese Umwechselung mit Quecksilberoxyd statt, wobei die Verbindung $C_{10}H_{11}S \cdot HgS$ in farblosen Krystallblättern sich abscheidet.

---

Capronyl-Alkohol (Hexylalkohol):

$$C_{12}H_{13}O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

364. In dem aus Weintrestern gewonnenen Fuselöl hat man neben Amyl-Alkohol und Propyl-Alkohol auch Capron-Alkohol gefunden. Es ist eine in Wasser unlösliche, leichte Flüssigkeit, die bei 148 bis 154° siedet.

Das Radical dieses Alkohols, $C_{12}H_{13}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}$, Capronyl oder Hexyl genannt, wurde bei der Elektrolyse des önanthylsauren Kalis als aromatisch riechende ölartige Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei 202° liegt. Es wird weder durch Schwefelsäure noch durch Salpetersäure angegriffen.

365. Der Capronylwasserstoff (Hexylwasserstoff), $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$, kommt neben Amylwasserstoff, $C_{10}H_{12}$, Oenanthylwasserstoff, $C_{14}H_{16}$, und Caprylwasserstoff, $C_{16}H_{18}$, in dem leichten Steinkohlentheeröl vor. Zur Trennung dieser Homologen des Sumpfgases von einer grossen Anzahl anderer Verbindungen, behandelt man das Oel zuerst mit Schwefelsäurehydrat, hierauf mit concentrirter Salpetersäure, wäscht es mit Wasser, rectificirt es über Natrium und trennt es hierauf in die einzelnen Hydrüre durch fractionirte Destillation.

Der Capronylwasserstoff kommt in reichlicher Menge in dem amerikanischen Steinöl vor, und lässt sich daraus durch blosse fractionirte Destillation gewinnen.

Er bildet eine farblose bei 68° siedende Flüssigkeit von 0,669 specif. Gewicht bei 16°, ist unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol, Aether oder Benzol. Rauchende Schwefelsäure oder Salpetersäure verändern ihn nicht.

Bei der Behandlung mit Chlorgas erhält man aus ihm die Substitutionsproducte $C_{12}H_{13}Cl$, $C_{12}H_{12}Cl_2$, $C_{12}H_{11}Cl_3$, sowie noch chlorreichere Körper.

Das erste Product ist Capronylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\Cl\end{matrix}\right\}$, und man kann aus ihm viele andere Capronylverbindungen darstellen. Wird es mit essigsaurem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 140° erhitzt, so erhält man Essigsäure-Capronyläther, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, woraus man durch Zersetzen mit Kali den Capronylalkohol erhalten kann.

In gleicher Weise verhalten sich die höheren Glieder dieser homologen Reihe und man hat auf diese Weise den Oenanthylalkohol, Caprylalkohol erhalten, die jedoch noch sehr wenig untersucht sind.

---

## Oenanthyl-Alkohol:

$$C_{14}H_{15}O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

366. Er ist ein Bestandtheil des Weintresterfuselöls, aus dem er durch fractionirte Destillation gewonnen werden kann. Er entsteht ferner bei Behandlung des Oenanthals, $C_{14}H_{14}O_2$, mit Zink und Essigsäure, sowie aus dem Oenanthylwasserstoff (367).

Er ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei etwa 165° siedet. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter Bildung von Oenanthyl-Schwefelsäure, $HO.C_{14}H_{15}O.2SO_3$, die mit Baryt ein lösliches Salz bildet. Beim Erhitzen mit Chlorzink liefert er Oenanthylen, $C_{14}H_{14}$, eine ölartige, unter 100° siedende Flüssigkeit.

Das Oenanthylchlorür, $C_{14}H_{15}Cl$, wird durch Behandlung von Oenanthylwasserstoff mit Chlorgas als eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, von 0,891 specif. Gewicht, die bei 151° siedet.

---

Capryl-Alkohol (Octylalkohol):

$$C_{16}H_{17}O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

367. Der Capryl-Alkohol ist ein Product der Zersetzung der Ricinölsäure (184) mit Kalihydrat. Man verseift zur Darstellung desselben Ricinusöl mit Kalilauge, scheidet die Seife durch Zusatz von Kochsalz aus, und erhitzt sie mit überschüssigem Kalihydrat in einer Retorte, wobei unter Aufblähen die Zersetzung stattfindet. Mit den Wasserdämpfen geht hierbei der Capryl-Alkohol in Form von Oeltropfen über, man sammelt das Oel und rectificirt es wiederholt über Kalihydrat.

Bei der Spaltung der Ricinölsäure entsteht neben Capryl-Alkohol noch Fettsäure (259) und Wasserstoffgas, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{36}H_{34}O_6 + 4HO = C_{16}H_{18}O_2 + C_{20}H_{18}O_8 + 2H.$$

Der Capryl-Alkohol ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,823 specif. Gewicht bei 17° und 179° Siedepunkt. Er bildet dem Aethyl-Alkohol entsprechende Verbindungen.

---

Cetyl-Alkohol (Cetyloxydhydrat):

$$C_{32}H_{33}O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

368. Dieses der Reihe der Alkohole angehörige, von den früheren Gliedern aber durch sein höheres Aequivalent etwas entferntes Glied, wird aus dem Wallrath dargestellt, worin das Cetyloxyd mit mehreren fetten Säuren, namentlich aber mit Margarinsäure verbunden enthalten ist. Zur Darstellung desselben erhitzt man Wallrath mit einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat und fällt durch Zusatz von Wasser das gebildete Cetyloxydhydrat aus, während das palmitinsaure Kali gelöst bleibt.

Das Cetyloxydhydrat, auch Aethal genannt, ist eine weisse krystallinische Masse, die bei 48° schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt verdampft. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber in reichlicher Menge von Alkohol und Aether gelöst. Beim Erhitzen mit Kalikalk liefert es unter Entwickelung von Wasserstoff margarinsaures Kali:

$$C_{32}H_{34}O_2 + KO.HO = KO.C_{32}H_{31}O_3 + 4H.$$

369. Man kennt verschiedene Verbindungen des Cetyls. Bringt man Natrium zu Cetyloxydhydrat und erwärmt auf 110°, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff Cetyloxyd-Natron, $NaO.C_{32}H_{33}O$. Das Jodcetyl, $C_{32}H_{33}J$, bildet sich bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf geschmolzenes Aethal. Durch Abwaschen mit Wasser wird es rein erhalten und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 22°, lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren.

Erwärmt man Jodcetyl mit Cetyloxyd-Natron, so bildet sich Jodnatrium und Cetyloxyd, die man durch Auflösen in Aether trennt. Der Cetyläther, $C_{32}H_{33}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$, krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in glänzenden Krystallblättchen, die bei 55° schmelzen; er vereinigt sich auch mit den Säuren. Erwärmt man Cetyloxydhydrat und concentrirte Schwefelsäure gelinde, so vereinigen sie sich zu Cetyläther-Schwefelsäure; durch Auflösen der Masse in Alkohol und Neutralisation mit Kali scheidet man den unverbundenen Theil der Schwefelsäure als Kalisalz ab, während das cetylätherschwefelsaure Kali gelöst bleibt und durch Abdampfen in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wird. Es besitzt die Formel: $KO.C_{32}H_{33}O.2SO_3$. Man kennt ausser den erwähnten Verbindungen noch das Chlor- und Schwefelcetyl. Letzteres erhält man aus Chlorcetyl und Einfach-Schwefelkalium beim Erwärmen in alkoholischer Auflösung. Das Einfach-Schwefelcetyl krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die bei 57° schmelzen.

370. Margarinsäure- (Palmitinsäure-) Cetyläther, $C_{32}H_{33}O.C_{32}H_{31}O_3$. Diese Verbindung bildet den Hauptbestandtheil des im Handel vorkommenden Wallraths (*Spermaceti*), welches aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener wallfischartiger Thiere (Physeter und Delphinus-Arten) vorkommenden Oel dargestellt wird. Man lässt nämlich dieses Oel einige Tage an der Luft stehen, wobei der Wallrath auskrystallisirt, und durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilösung und Kochen mit Wasser gereinigt wird. Er kommt in weissen Massen von krystallinischem Bruch in dem Handel vor, und wird wie Wachs zur Bereitung von Kerzen verwendet. Durch Umkrystallisiren erhält man daraus das reine margarinsaure Cetyloxyd, auch Cetin genannt, welches bei 49° schmilzt und beim Erkalten grob krystallinisch

erstarrt. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber leicht in kochendem Alkohol, sowie in Aether auf. Es wird von wässeriger Kalilösung, selbst von concentrirter, nur allmälig in Margarinsäure und Cetyloxydhydrat zersetzt; dies geschieht aber leicht beim Schmelzen mit Kalihydrat oder durch alkoholische Kalilösung.

---

Cerotyl-Alkohol: $C_{54}H_{55}O + HO$ oder $\left.\begin{matrix}C_{54}H_{55}\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

und Melissyl-Alkohol: $C_{60}H_{61}O + HO$ oder $\left.\begin{matrix}C_{60}H_{61}\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

371. Diese beiden Alkoholarten, welche jetzt die Endglieder der Reihe der homologen Alkohole von der Formel: $HO.C_{2n}H_{2n+1}O$ bilden, lassen sich aus verschiedenen Wachsarten darstellen, in welchen ihre Oxyde mit fetten Säuren verbunden sind. Schmilzt man das chinesische Wachs mit Kalihydrat zusammen, so bildet sich cerotinsaures Kali und Cerotylalkohol, welcher letztere durch Behandlung mit Aether gelöst erhalten wird. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt er und schmilzt bei 79°. Durch Erhitzen mit Kalikalk verwandelt er sich in Cerotinsäure:

$$C_{54}H_{56}O_2 + KO.HO = KO.C_{54}H_{53}O_3 + 4H.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu schwefelsaurem Cerotyloxyd.

Der Melissyl-Alkohol, $C_{60}H_{62}O_2$, ist in dem Bienenwachs in Verbindung mit Margarinsäure enthalten, und zwar in demjenigen Theil, welcher in Weingeist unlöslich ist. Durch Behandlung mit Kalihydrat wird der Alkohol abgeschieden. Er schmilzt bei 85° und liefert beim Erhitzen mit Kalikalk Melissinsäure, $C_{60}H_{60}O_4$.

### Wachsarten.

372. Mit dem gemeinschaftlichen Namen Wachsarten bezeichnet man verschiedene Substanzen, von welchen nur das gewöhnliche Bienenwachs und das chinesische Wachs genauer untersucht sind, wobei sie sich als Verbindungen von fetten Säuren mit den organischen Oxyden des Cerotyl- und Melissyl-Alkohols zeigten.

Das Bienenwachs bildet die Substanz der Bienenzellen und wird gewonnen, indem man den Honig auspresst und den Rückstand in kochendem Wasser schmilzt. Das gelbe Wachs wird endlich noch an der Sonne gebleicht, oder auch durch Behandlung mit Chlor entfärbt. Das weisse Wachs ist ein Gemenge mehrerer Bestandtheile, die man durch kochenden Alkohol zum Theil trennen kann. Den in Alkohol löslichen Theil nannte man früher Cerin, den darin unlöslichen Theil Myricin. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer ist hauptsächlich margarinsaures Melissyloxyd, $C_{60}H_{61}O . C_{32}H_{31}O_3$.

Das chinesische Wachs, welches auf dem Bruch breite glänzende Blätter zeigt, ist cerotinsaures Cerotyloxyd, $C_{54}H_{55}O . C_{54}H_{53}O_3$.

---

## Alkohole der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_2$.

373. Diese Alkohole entsprechen der Reihe der Oelsäuren ($C_{2n}H_{2n-2}O_4$) in der nämlichen Weise, wie die vorhergehenden Alkohole der Reihe der fetten Säuren entsprechen. Man kennt bis jetzt nur das Glied $C_6H_6O_2$ genauer; andere homologe Alkohole von höheren Aequivalenten kommen in gewissen Fetten (z. B. dem Wallrathöl) vor.

### Allyl-Alkohol (Acryl-Alkohol):

$$C_6H_5O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

374. Der Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Alkohols ist das Allyljodür (Propylenyljodür), $C_6H_5J$, welches aus dem Glycerin durch Behandlung mit Jodphosphor erhalten wird. Diese Jodverbindung lässt sich durch Behandlung mit Silbersalzen in andere Verbindungen desselben Radicals überführen. Einige dieser Verbindungen kommen in der Natur vor, z. B. das Allylsulfür (Acrylsulfür) ist identisch mit einem Bestandtheil des Knoblauchöls, und das Schwefelcyanallyl (Allylsulfocyanür) bildet das ätherische Senföl.

Zur Darstellung des Allyl-Alkohols stellt man durch Erwärmen von Allyljodür mit oxalsaurem Silberoxyd zuerst oxal-

saures Allyloxyd, $2\,C_6H_5O\,.\,2\,C_2O_3$, dar und zerlegt dieses mit Ammoniak, wobei Oxamid niederfällt, während Allyl-Alkohol abdestillirt werden kann.

Der Allyl-Alkohol ist eine klare Flüssigkeit von eigenthümlichem stechendem Geruch, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Er siedet bei etwa 100° und brennt mit etwas leuchtender Flamme. Kalium entwickelt aus dem Alkohol Wasserstoff und bildet Allyloxyd-Kali, $C_6H_5O\,.\,KO$. Letzteres geht beim Zusammenkommen mit Allyljodid in Allyläther, $C_6H_5O$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2$, über. Man hat nämlich:

$$C_6H_5O\,.\,KO + C_6H_5J = KJ + 2\,C_6H_5O.$$

Der Allyläther (Allyloxyd) ist eine leichte, mit Wasser nicht mischbare bei 82° siedende Flüssigkeit.

Aus dem Allyl-Alkohol erhält man durch Behandlung mit Schwefelsäure die Allyl-Schwefelsäure:

$$HO\,.\,C_6H_5O\,.\,2\,SO_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\,.\,C_6H_5\end{matrix}\right\}O_4,$$

welche mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz liefert.

Mit Chlor-, Brom- oder Jodphosphor giebt der Allyl-Alkohol Allylchlorür, $C_6H_5Cl$, Allylbromür, $C_6H_5Br$, oder Allyljodür, $C_6H_5J$. Diese isomeren Verbindungen werden aus dem Chlor- oder Brompropylen, $C_6H_6Cl_2$ und $C_6H_6Br_2$ durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhalten.

Durch Oxydationsmittel, besonders leicht durch eine Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wird der Allyl-Alkohol in Acroleïn, $C_6H_4O_2$, und Acronsäure, $C_6H_4O_4$, verwandelt. Diese Verbindungen stehen zu dem Allyl-Alkohol in demselben Verhältniss wie Aldehyd und Essigsäure zu Aethyl-Alkohol.

375. Von den Verbindungen des Allyls beschreiben wir folgende ausführlicher:

| | | |
|---|---|---|
| Oxalsäure-Allyläther . . . | $2\,C_6H_5O\,.\,2\,C_2O_3$ oder | $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\2\,C_6H_5\end{matrix}\right\}O_4$ |
| Essigsäure-Allyläther . . . | $C_6H_5O\,.\,C_4H_3O_3$ oder | $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Allyljodür (Acryljodür) . . . . . | $C_6H_5J$ | |
| Allylsulfür (Knoblauchöl) . . . . . | $C_6H_5S$ oder | $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$ |
| Allylsulfocyanür (Senföl) . . . | $C_6H_5\,.\,C_2NS_2$ oder | $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$ |

Oxalsäure-Allyläther (oxalsaures Allyloxyd oder Acryloxyd), $2\,C_6H_5O\,.\,2\,C_2O_3$, entsteht, wie oben erwähnt, bei dem Digeriren von Allyljodür und oxalsaurem Silberoxyd neben Jodsilber; es ist eine farblose, schwere, in Wasser unlösliche, bei 207° siedende Flüssigkeit.

Essigsäure-Allyläther, $C_6H_5O\,.\,C_4H_3O_3$, wird durch Destillation von Allyljodür mit trocknem essigsaurem Silberoxyd als eine neutrale, auf Wasser schwimmende, ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 105° siedet.

### Allyljodür (Acryljodür): $C_6H_5J$.

376. Das Allyljodür (auch wohl Propylenyljodür genannt) entsteht aus dem Allyl-Alkohol durch Behandlung mit Jod-Phosphor; man stellt es aber am leichtesten aus Glycerin durch Einwirkung von Jodphosphor dar. Es findet hierbei eine heftige Einwirkung statt, wobei neben Allyljodür noch Propylengas, $C_6H_6$ (414), auftritt.

Das Allyljodür ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 101° siedet. In Wasser ist sie unlöslich, aber Alkohol oder Aether lösen sie leicht.

Durch Erhitzen mit Natrium wird daraus Allyl, $C_6H_5$ oder $C_{12}H_{10}$, als eine bei 59° siedende, durchdringend ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,684 specif. Gewicht erhalten. Seine Dampfdichte beträgt 2,92.

### Allylsulfür (Knoblauchöl):

$$C_6H_5S \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} S_2.$$

377. Durch Destillation der Zwiebeln des Knoblauchs (*Allium sativum*) mit Wasser erhält man ein braunes, schweres Oel von widerlichem Geruch, das ein Gemenge mehrerer Stoffe ist. Erhitzt man es im Kochsalzbad, so destillirt Allylsulfür als eine fast farblose Flüssigkeit über, die auf Wasser schwimmt und den charakteristischen Knoblauchgeruch besitzt. Man reinigt es noch durch Destillation über metallisches Kalium, bis dieses nicht mehr seinen Metallglanz darin verliert. Es ist dann wasserhell, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es siedet bei 140°. Durch Eintropfen von Allyljodür in eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium stellt man dasselbe künstlich dar.

Setzt man zu einer Lösung von Schwefelallyl in Weingeist eine alkoholische Lösung von Einfach-Chlorquecksilber, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher sowohl Schwefel als Chlor in Verbindung mit Quecksilber und Allyl enthält. Man nimmt die Zusammensetzung:

$$(C_6H_5S + 2HgS) + (C_6H_5Cl + 2HgCl)$$

für den reinen Körper an. Vermuthlich besteht der erste Niederschlag aus $C_6H_5S + 2HgCl$, der sich z. B. in folgender Weise zusammengesetzt denken lässt:

$$3(C_6H_5S + 2HgCl) = (C_6H_5S + 2HgS) + 2(C_6H_5Cl + 2HgCl).$$

In ähnlicher Weise verhält sich das Schwefelallyl gegen Zweifach-Chlorplatin. Beide, in weingeistiger Lösung vermischt, geben auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich ist. Seine Formel ist

$$3(C_6H_5S.PtS_2) + (C_6H_5Cl.PtCl_2).$$

Behandelt man den vorhergehenden Niederschlag mit Schwefelammonium, so wird er braun, und verliert seine Löslichkeit in Alkohol und Aether vollkommen. Er hat hierdurch alles Chlor gegen Schwefel ausgetauscht und sich ganz in Schwefelplatin-Allyl, $C_6H_5S.PtS_2$, verwandelt.

Salpetersaures Silberoxyd und gereinigtes Knoblauchöl geben einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, während sich gleichzeitig weisse Krystalle abscheiden. Kocht man die Masse nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man beim Erkalten flache, fächerartig gruppirte Prismen von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd, $AgO.NO_5 + C_6H_5O$. Durch Zusatz von Ammoniak scheiden sich hieraus farblose Oeltropfen ab, die leichter als Wasser sind und einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch besitzen. Dasselbe Oel scheint auch ein Bestandtheil des rohen Knoblauchöls zu sein und bei dem Erhitzen von Senföl mit Natronkalk zu entstehen. Es vereinigt sich unmittelbar mit salpetersaurem Silberoxyd zu denselben farblosen Krystallen.

Man giebt dem Oel die Formel $C_6H_5O$ und nennt es Allyloxyd. Es ist nicht untersucht, in welcher Beziehung es zum Allyl-Alkohol steht.

Allylsulfocyanür (Senföl):

$$C_6H_5 . C_2NS_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S_2.$$

378. Das ätherische Senföl bildet sich, sobald die schwarzen Senfsamen mit Wasser benetzt werden, in Folge einer Gährung; es ist aber in den Samen nicht fertig gebildet enthalten. Man befreit dieselben zuerst durch Pressen möglichst von fettem Oel, befeuchtet den Presskuchen mit Wasser und lässt ihn einige Stunden stehen, worauf man ihn mit Wasser destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht ein gelbes, schweres Oel über, welches durch Rectification gereinigt wird.

Künstlich stellt man es durch Behandlung von Allyljodür mit alkoholischer Lösung von Schwefelcyankalium dar. Aus dem Knoblauchöl kann man es erhalten, indem man die erwähnte Quecksilberverbindung desselben mit Schwefelcyankalium erhitzt.

Das reine Senföl ist eine farblose Flüssigkeit von starkem, die Schleimhaut heftig angreifendem Geruch; die geringste Menge davon macht die Augen thränen. Sein specif. Gewicht ist 1,010, der Siedepunkt 151°, seine Dampfdichte 3,4. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen löst es Schwefel und Phosphor auf, die in der Kälte sich wieder abscheiden.

Das Senföl liefert eine Anzahl interessanter Verwandlungsproducte, die wir zum Theil erst später bei den organischen Basen beschreiben werden. Es vereinigt sich nämlich mit Ammoniak (und ähnlich mit manchen organischen Basen) zu einer schwefelhaltigen Base $C_8H_8N_2S_2$ (Thiosinnamin). Kocht man es mit Bleioxydhydrat oder Barythydrat, so entsteht Sinapolin, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, neben kohlensaurem Salz und Schwefelmetall:

$$2(C_8H_5NS_2) + 6PbO + 2HO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 4PbS + 2(PbO . CO_2).$$

Das Allylsulfocyanür vereinigt sich mit Schwefelmetallen und Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen zu eigenthümlichen Salzen. Versetzt man z. B. eine Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Senföl, so scheiden sich farblose rhombische Tafeln ab von der Zusammensetzung:

$$C_8H_5NS_2 + KS . HS \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2N . C_6H_5 \\ H . K \end{matrix}\right\} S_4;$$

eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium giebt auf Zusatz von Senföl weisse körnige Krystalle von der Formel:

$$C_8H_5NS_2 + 2KS \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2N \cdot C_6H_5 \\ 2K \end{matrix}\right\} S_4.$$

Der in den schwarzen Senfsamen vorhandene Stoff, welcher durch Einwirkung des Ferments (Myrosin) in Senföl, Zucker und Schwefelsäure zerfällt, wird als Myronsäure später beschrieben werden.

Das käufliche Senföl enthält häufig nicht unbedeutende Mengen von Allylcyanür, $C_6H_5Cy$, beigemengt. Dieses ist ein bei 118° siedendes, farbloses Oel, von 0,839 specif. Gewicht, welches bei dem Erhitzen mit Kalilauge Crotonsäure, $C_8H_6O_4$, liefert, die in reinem Zustande krystallisirt und erst bei 72° schmilzt.

---

## Alkohole der Reihe $C_{2n}H_{2n-6}O_2$.

379. Von diesen Alkoholen, welche den Säuren der Benzoë-Reihe entsprechen, kennt man bis jetzt nur drei, nämlich den Benzoë-Alkohol, $C_{14}H_8O_2$, Toluyl-Alkohol, $C_{16}H_{10}O_2$, und den Cumin-Alkohol, $C_{20}H_{14}O_2$, welche auf entsprechende Weise aus den Aldehyden entstehen. Wir beschreiben genauer den

Benzoë-Alkohol (Benzyl-Alkohol):

$$C_{14}H_7O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

380. Der Benzoë-Alkohol entsteht aus dem Bittermandelöl bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung, wobei gleichzeitig benzoësaures Kali entsteht, welches sich in Krystallen abscheidet:

$$2C_{14}H_6O_2 + KO \cdot HO = C_{14}H_8O_2 + KO \cdot C_{14}H_5O_3.$$

Auf Zusatz von Wasser löst sich das benzoësaure Kali auf und der Benzoë-Alkohol scheidet sich in ölartigen Tropfen ab.

Auch bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Benzylchlorür, $C_{14}H_7Cl$ (382), entsteht Benzoë-Alkohol.

Mit dem Benzoë-Alkohol ist auch das aus dem Cinnamein (381) durch Zersetzung mit Kalilauge dargestellte Peruvin identisch. Isomer ist die Cresylsäure (218).

Der Benzoë-Alkohol ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche bei 206° siedet; ihr specif. Gewicht ist 1,0628 bei 0°. In Aether und Alkohol ist er leicht löslich, nicht in Wasser.

Salpetersäure (auch Sauerstoffgas bei Gegenwart von Platin-

chwarz) oxydirt ihn zu Bittermandelöl; concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure verwandeln ihn in eine arzige Substanz, $C_{14}H_6$, indem 2 Aequivalent Wasser entzogen erden.

Geschmolzene Borsäure verwandelt den Alkohol beim Erwärmen über 100° in den Aether $C_{14}H_7O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$, welcher eine zwischen 300° und 315° siedende ölige Flüssigkeit bildet. Concentrirte alkoholische Kalilauge zersetzt beim Erhitzen den Benzoë-Alkohol in benzoësaures Kali, Toluol (382) und Wasser:

$$2C_{14}H_8O_2 + KO \cdot HO = KO \cdot C_{14}H_5O_3 + 2C_{14}H_8 + 4HO.$$

381. Von den Verbindungen des Radicals des Benzoë-Alkohols, $C_{14}H_7$, Benzyl oder Toluenyl genannt, führen wir folgende an:

| | | |
|---|---|---|
| Essigsäure-Benzäther . . | $C_{14}H_7O \cdot C_4H_3O_3$ | oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Benzoësäure-Benzäther . | $C_{14}H_7O \cdot C_{14}H_5O_3$ | „ $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Zimmtsäure-Benzäther (Cinnameïn) . . . . . | $C_{14}H_7O \cdot C_{18}H_7O_3$ | „ $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Benzylchlorür . . . . . | $C_{14}H_7Cl$ | |
| Benzylwasserstoff (Toluol) | $C_{14}H_8$ . . . . . | „ $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}$ |

Der Essigsäure-Benzäther (essigsaures Benzyloxyd), $C_{14}H_7O \cdot C_4H_3O_3$, wird beim Vermischen von Benzoë-Alkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure als farblose, ölartige, bei 210° siedende Flüssigkeit erhalten.

Der Benzoësäure-Benzäther (benzoësaures Benzyloxyd), $C_{14}H_7O \cdot C_{14}H_5O_3$, welcher mit Benzoïn (196) isomer ist, entsteht beim Zusammenbringen von Benzoë-Alkohol mit Benzoylchlorid. Er krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt über 20° und siedet bei 345°.

Der Zimmtsäure-Benzäther (Cinnameïn), $C_{14}H_7O \cdot C_{18}H_7O_3$, findet sich in dem schwarzen Perubalsam neben Zimmtsäure und harzigen Stoffen. Behandelt man denselben erst mit kohlensaurem Natron und destillirt die sich abscheidende ölartige Flüssigkeit mit überhitzten Wasserdämpfen, so geht eine milchige Flüssigkeit über, aus welcher das Cinnameïn sich allmälig als ein wasserhaltiges Oel abscheidet. Es hat ein

specif. Gewicht von 1,098 bei 15°, und wird in der Kälte krystallinisch. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Kochende Kalilauge zerlegt es in Benzoë-Alkohol (Peruvin) und Zimmtsäure.

Benzylchlorür (Toluenylchlorür), $C_{14}H_7Cl$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Benzoë-Alkohol oder bei der Destillation von Toluol in einem Strom trocknen Chlorgases. Es ist eine bei 175° siedende Flüssigkeit von 1,117 specif. Gewicht bei 0°. Durch Kalihydrat wird es in Benzoë-Alkohol und Chlorwasserstoffsäure übergeführt. Mit Cyankalium giebt es Benzylcyanid, $C_{14}H_7 . C_2N$, welches mit Alkalien behandelt in Alphatoluylsäure (200) und Ammoniak sich spaltet.

Benzyl, $C_{14}H_7$. Das Radical obiger Verbindungen wird durch Erwärmen von Benzylchlorür mit Natrium auf 100°, und Ausziehen mit Aether als weisse, krystallinische, bei 52° schmelzende Masse erhalten. Es siedet unzersetzt bei 284°. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Weingeist oder Aether.

## Toluol.

$C_{14}H_8$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}$

382. Das Toluol (Benzylwasserstoff) findet sich unter den Producten der trocknen Destillation der Steinkohlen, Harze, des Tolubalsams; es entsteht ferner bei der Destillation von Toluylsäure mit überschüssigem Kalk ($C_{16}H_8O_4 = C_{14}H_8 + 2CO_2$), sowie aus dem Benzoë-Alkohol und der Oxatolylsäure bei der Behandlung mit Kali.

Es ist ein farbloses, dem Benzol ähnlich riechendes Oel, von 0,56 specif. Gewicht bei 15°, das bei 108°,7 siedet. Es ist in Wasser unlöslich, auch in Alkohol wenig löslich, leicht löslich in Aether.

Salpetersäure verwandelt es in Nitrotoluol, $C_{14}H_7NO_4$; dieses siedet bei 225° und riecht dem Bittermandelöl sehr ähnlich. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man Binitrotoluol, $C_{14}H_6N_2O_8$, welches bei 70° schmelzende Krystalle bildet.

Durch Chlorgas wird es zunächst in Benzylchlorür, $C_{14}H_7Cl$, bei weiterer Einwirkung in zerstreutem Licht in Bichlortoluol, $C_{14}H_6Cl_2$, identisch mit Chlorbenzol (195), ver-

wandelt, welches zuletzt in Trichlortoluol, $C_{14}H_5Cl_3$ (198) übergeht.

Homologe des Toluols:

Xylol, $C_{16}H_{10}$; Cumol, $C_{18}H_{12}$; Cymol, $C_{20}H_{14}$.

383. Diese dem Benzol und Toluol homologen Kohlenwasserstoffe lassen sich als Wasserstoffverbindungen von Alkoholradicalen betrachten. Sie finden sich (Cymol vielleicht ausgenommen) in dem bei der trocknen Destillation von Holz oder Steinkohlen erhaltenen leichten Oel, auch im Rangoontheer, und lassen sich daraus, obgleich nur durch wiederholte Rectificationen, gewinnen.

Das Xylol, $C_{16}H_{10} = {}^{C_{16}H_9}_{H}\}$, ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit von 0,831 specif. Gewicht, die bei 126° siedet. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitroxylol, $C_{16}H_9X$.

Das Cumol, $C_{18}H_{12} = {}^{C_{18}H_{11}}_{H}\}$, entsteht auch bei der Destillation der Cuminsäure mit Kalk oder Baryt: $C_{20}H_{12}O_4 = C_{18}H_{12} + C_2O_4$.

Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 148° siedet. Specif. Gewicht = 0,87 bei 13°. Beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert es Benzoësäure. Mit Salpetersäure geht es in Nitrocumol, $C_{18}H_{11}NO_4$, und in Binitrocumol, $C_{18}H_{10}N_2O_8$, über.

Das Cymol, $C_{20}H_{14} = {}^{C_{20}H_{13}}_{H}\}$, bildet einen Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls (ätherisches Oel von *Cuminum Cyminum*), sowie des ähnlichen Oels des Wasserschierlings (aus den Samen von *Cicuta virosa*). Beide Oele enthalten ausserdem Cuminol (201), welches man, da es weniger leicht flüchtig ist, durch fractionirte Destillation abscheiden kann. Am besten trennt man beide jedoch durch zweifach-schwefligsaures Natron, womit das Cuminol eine krystallinische Verbindung bildet, während das Cumol unverändert bleibt. Man kann auch das Cuminol durch Destillation des Gemenges über Kalihydrat binden, indem es dadurch in cuminsaures Kali verwandelt wird, während das Cymol unverändert übergeht.

Das Cymol entsteht auch aus Camphor, $C_{20}H_{16}O_2$ durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure oder Chlorzink.

Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von angenehmem, citronähnlichem Geruch; sein specif. Gewicht ist 0,866 bei 15°; es siedet bei 171°. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Durch concentrirte Salpetersäure wird es in der Kälte in Nitrocymol, $C_{20}H_{13}X$, verwandelt, welches als rothbraune Flüssigkeit erhalten wird. Beim Kochen mit Salpetersäure geht das Cymol in Toluylsäure über (200). Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure liefern Binitrocymol, $C_{20}H_{12}X_2$.

Der Cuminalkohol, $C_{20}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O_2$, enthält das Radical des Cymols. Er entsteht, wie früher (201) angegeben, bei der Behandlung von Cuminol mit alkoholischer Kalilösung. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die bei 243° siedet. Durch concentrirte alkoholische Kalilösung zersetzt er sich beim Kochen, ähnlich wie der Benzylalkohol, in cuminsaures Kali und Cymol.

Auf analoge Weise, wie aus dem Benzoë-Alkohol Cyanbenzyl und daraus Alphatoluylsäure entsteht, erhält man aus Cuminalkohol das Cymylcyanür, $C_{20}H_{13} . C_2N$, und daraus Homocuminsäure, $C_{22}H_{14}O_4$ (202).

---

## Zimmt-Alkohol (Styryloxydhydrat):

$$C_{18}H_9O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{18}H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

384. Der Zimmt-Alkohol (Styron) entsteht aus dem in dem Storaxbalsam vorkommenden Styracin (385) durch Kochen mit Kalilauge. Das Styracin zerfällt hierbei in Zimmtsäure und Styron nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{16}O_4 + KO . HO = KO . C_{18}H_7O_3 + HO . C_{18}H_8O.$$

Das mit den Wasserdämpfen übergehende Styron scheidet sich als eine ölartige Schicht ab, die nach einiger Zeit in langen glänzenden Krystallnadeln erstarrt. Es riecht angenehm, dem Hyacinthen ähnlich, schmilzt bei 33° und destillirt in höherer Temperatur unverändert. In Wasser ist es wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Durch Oxydation mit Chromsäure wird es in Zimmtsäure verwandelt, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{10}O_2 + 4O = 2HO + C_{18}H_8O_4.$$

Der Sauerstoff der Luft verwandelt es bei Gegenwart von Platinschwarz in Zimmtöl (Zimmtsäure-Aldehyd), $C_{18}H_8O_2$. Durch schwaches Erwärmen mit wasserfreier Borsäure wird der Zimmtalkohol in Zimmtäther, $C_{18}H_9O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_9\\C_{18}H_9\end{matrix}\right\}O_2$, übergeführt, den man als dünnflüssiges Oel erhält. Mit Chlorwasserstoffgas verbindet sich der Zimmtalkohol zu Styrylchlorür, $C_{18}H_9Cl$, ein schweres, in Wasser unlösliches Oel, das nicht unzersetzt flüchtig ist, und beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak in chlorwasserstoffsaures Styrylamin, $C_{18}H_{11}N + HCl$, übergeht. Mit Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat erhält man dem xanthogensauren Kali ähnliche Krystalle von der Formel $KO . C_{18}H_9O . 2CS_2$.

Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin).

$$C_{36}H_{16}O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{18}H_9\end{matrix}\right\}O_2.$$

385. Das Styracin findet sich hauptsächlich in dem flüssigen Storax und wird daraus gewonnen, indem man ihn mit kohlensaurem Natron auskocht, das zurückbleibende Harz mit kaltem Alkohol abwäscht, worin beigemengte gefärbte Stoffe sich lösen, und den Rückstand aus einer Mischung von Alkohol und Aether wiederholt umkrystallisirt. Das so dargestellte Styracin ist farblos, ohne Geruch und Geschmack; es schmilzt bei 50°, ist in Wasser unlöslich und in kaltem Alkohol schwer löslich, löst sich aber leicht in kochendem Alkohol, sowie in Aether. Durch Chlorgas wird es in ein Substitutionsproduct $C_{46}H_{12}Cl_4O_4$ verwandelt. Kochende Kalilauge spaltet das Styracin in Zimmtsäure und Zimmt-Alkohol (384).

---

## Mehratomige Alkohole.

386. Während die im Vorhergehenden beschriebenen Alkohole den einbasischen Säuren entsprechen, in welche sie durch oxydirende Einwirkungen verwandelt werden, zeigen die mehratomigen Alkohole ähnliche Beziehungen zu den mehrbasischen Säuren, und wie bei letzteren zweibasische, dreibasische und allgemein vielbasische Säuren zu unterscheiden sind, so haben wir auch zweiatomige, dreiato-

mige und allgemein vielatomige Alkohole anzunehmen. Hinsichtlich ihrer Constitution entsprechen sie den Säuren; wenn man in diesen 1, 2, 3 . . . . Aeq. Wasser in Verbindung mit einem Oxyd annimmt, so muss man auch für die Alkohole dieselbe Betrachtungsweise gelten lassen. Die Typentheorie leitet die Alkohole, wie die Säuren, von den Grundformen

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\ \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4;\ \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6;\ \left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8\ \ldots$$

ab.

Da das Molekül der mehratomigen Alkohole (welches im Dampfzustand 4 Aequivalentvolume bildet) mehrere Aequivalente Wasserstoff enthält, so leiten sich von ihnen noch weit zahlreichere Verbindungen ab, als von den einatomigen Alkoholen. Ihre Formeln lassen sich im Voraus construiren, doch sind die Verbindungen noch weniger bearbeitet worden, so dass man gegenwärtig nur eine kleinere Anzahl derselben dargestellt und untersucht hat.

## Zweiatomige Alkohole.

387. Wir wollen uns zuerst mit den zweiatomigen Alkoholen beschäftigen, und beispielsweise folgende Verbindungen des Radicals $C_4H_4$ (Aethylen, Elayl) anführen:

| | | |
|---|---|---|
| Aethylen (Elayl) | $C_4H_4$ | |
| Aethylenäther (Aethylenoxyd) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\\end{matrix}\right\}O_2$ | |
| Aethylenalkohol (Aethylenoxydhydrat) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ | oder $2HO\,.\,C_4H_4O_2$ |
| Natriumglycol (Aethylenoxydhydrat-Natron) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\HNa\end{matrix}\right\}O_4$ | „ $HO\,.\,NaO\,.\,C_4H_4O_2$ |
| Dinatriumglycol (Aethylenoxyd-Natron) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_4$ | „ $2\,NaO\,.\,C_4H_4O_2$ |
| Einfach-Essigsäure-Glycol (Einfach essigsaures Aethylenoxyd) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\,.\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$ | „ $HO\,.\,C_4H_3O_3\,.\,C_4H_4O_2$ |
| Zweifach-Essigsäure-Glycol (Zweifach essigsaures Aethylenoxyd) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\2\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$ | „ $2\,C_4H_3O_3\,.\,C_4H_4O_2$ |
| Aethylglycol (Aethylenäthyloxydhydrat) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$ | „ $HO\,.\,C_4H_5O\,.\,C_4H_4O_2$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| äthylglycol (Aethylen-äthyloxyd) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\2C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$ | oder | $2C_4H_5O \cdot C_4H_4O_2$ |
| thylenchlorid (Elaylchlorid) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ | „ | $C_4H_4Cl_2$ |
| thylenbromid (Elaylbromid) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}$ | „ | $C_4H_4Br_2$ |
| thylencyanid (Elaylcyanid) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4N_2\end{matrix}\right\}$ | „ | $C_4H_4 \cdot Cy_2$ |
| ycolchlorhydrin (Chlorwasserstoff-Aethylenoxyd) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$ | „ | $HCl \cdot C_4H_4O_2$ |
| ycolchloracetin (Chloracetyl-Aethylenoxyd) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$ | „ | $C_4H_3O_2.Cl \cdot C_4H_4O_2$ |
| thylensulfid (Schwefeläthylen) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\end{matrix}\right\}S_2$ | | |
| thylenmercaptan (Schwefelwasserstoff-Schwefeläthylen) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_4$ | „ | $2HS \cdot C_4H_4S_2$ |
| thylensulfocyanid (Schwefelcyanäthylen) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Cy_2\end{matrix}\right\}S_4$ | „ | $2CyS_2 \cdot C_4H_4$ |
| lfoglycolsäure (Aethylenätherschwefelsäure) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$ | „ | $HO.C_4H_5O_3 \cdot S_2O_6$ |
| thionsäure-Anhydrid (Carbylsulfat) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\S_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_6$ | „ | $C_4H_4O_2.S_2O_6 \cdot S_2O_4$ |
| thionsäure (Aethylenäther-schweflige Schwefelsäure) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\S_2O_2\\S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$ | „ | $2HO.C_4H_4O_2.S_2O_6.S_2O_4$ |
| äthionsäure (Aethylenäther-schweflige Säure) | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$ | „ | $HO.C_4H_5O_3.S_2O_4$ |
| isulfätholsäure | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\2S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$ | „ | $2HO.C_4H_4O_2.2S_2O_4$ |
| iäthylenalkohol | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$ | „ | $2HO.2C_4H_4O_2$ |
| riäthylenalkohol | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$ | „ | $2HO.3C_4H_4O_2$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Teträthylenalkohol | $\left.\begin{matrix}4C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_{10}$ | oder | $2HO \cdot 4C_4H_4O_2$ |
| Pentäthylenalkohol | $\left.\begin{matrix}5C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_{12}$ | „ | $2HO \cdot 5C_4H_4O_2$ |
| Essigsaurer Triäthylenäther | $\left.\begin{matrix}3C_4H_4\\2C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_8$ | „ | $3C_4H_4O_2 \cdot 2C_4H_3O_2$ |
| Aethylendiamin | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | „ | |
| Diäthylendiamin | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | „ | |
| Triäthylendiamin | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}N_2$ | „ | |
| Aethylenoxydamin | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\N\end{matrix}$ | „ | $NH_3 \cdot C_4H_4O_2$ |
| Diäthylenoxydamin | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\N\end{matrix}$ | „ | $NH_3 \cdot 2C_4H_4O_2$ |
| Triäthylenoxydamin | $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\C_4H_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_6\\N\end{matrix}$ | „ | $NH_3 \cdot 3C_4H_4O_2$ |

## Methylen-Verbindungen.

388. Der Methylenalkohol, dessen Formel $C_2H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ sein würde, scheint für sich nicht existiren zu können, wenigstens erhält man ihn nicht nach dem Verfahren, welches für den Aethylenalkohol leicht gelingt. Eben so wenig kennt man das Radical Methylen, $C_2H_2$.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung von Methylenverbindungen dient das Methylenjodid, $C_2H_2J_2$, welches als Zersetzungsproduct des Jodoforms (317) mit alkoholischer Kalilauge erhalten wird. Kocht man nämlich Jodoform mit Kalilauge unter Zusatz von etwas Weingeist, so destillirt neben Wasser das Methylenjodid als schwere, ölartige Flüssigkeit über, die durch einen Scheidetrichter von dem Wasser sich trennen lässt.

Das Methylenjodid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine arblose Flüssigkeit von 3,345 specif. Gewicht, die bei 182° iedet; sie erstarrt unter 0° zu farblosen Krystallen, die bei + 6° schmelzen. Die Flüssigkeit benetzt Glas nicht und hat inen angenehmen, chloroformartigen Geruch. Dampfdichte ),55.

Die Entstehung des Methylenjodids aus Jodoform erklärt ich durch die reducirende Einwirkung des Alkohols.

Es bilden sich gleichzeitig mehrere Säuren, wie Acryl-. äure, Aethylmilchsäure.

Behandelt man Methylenjodid mit essigsaurem Silberoxyd, o erhält man, neben Jodsilber, zweifach-essigsaures Methylenoxyd, $C_2H_2O_2 . 2C_4H_3O_3$, als ölförmige, in Wasser nlösliche Flüssigkeit, die bei etwa 170° siedet. Durch Alkaien wird diese Verbindung unter Bildung von essigsaurem Alkali zerlegt; es entsteht aber dabei kein Methylenalkohol, sondern wahrscheinlich die folgende mit Methylenoxyd, $C_2H_2O_2$, polymere Substanz.

Dioxymethylen, $C_4H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_2H_2\end{matrix}\right\}O_4$ (isomer mit Essigsäure), erhält man bei der Behandlung von Methylenjodid mit oxalsaurem Silberoxyd (oder mit Silberoxyd allein), wobei die Oxalsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt, als farblosen, undeutlich krystallinischen Körper, der beim Erhitzen auf 152° schmilzt, aber schon unter 100° langsam sublimirt, und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Es riecht nicht bei gewöhnlicher Temperatur, entwickelt aber beim Erhitzen einen scharfen, reizenden Geruch.

Beim Erhitzen von Methylenjodid mit Kupfer und Wasser wird Jodkupfer gebildet, es wird aber kein Methylen, $C_2H_2$, frei, sondern diesem polymere Kohlenwasserstoffe, z. B. Aethylen, $C_4H_4$, Propylen, $C_6H_6$ u. a.

389. Disulfometholsäure (Methionsäure, methylen-schwefelige Säure): $C_2H_4S_4O_{12} = 2HO . C_2H_2O_2 . 2S_2O_4$ oder $2\left.\begin{matrix}C_2H_2\\S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$.

Die Säure wurde zuerst bei der Behandlung von Alkohol oder Aether mit wasserfreier Schwefelsäure erhalten, wobei sie in geringer Menge als secundäres Product auftritt; sie bildet sich leicht bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetamid, Cyanmethyl oder Milchsäure. Sie krystallisirt in langen Nadeln, ist aber äusserst zerfliesslich und stark sauer; durch

Kochen mit Salpetersäure oder anderen Säuren wird sie nicht verändert. Sie ist eine sehr starke Säure; aus Chlorbarium scheidet sie sogleich methionsauren Baryt, $2BaO \cdot C_2H_2O_4 \cdot 2S_2O_4 + 4HO$, in perlmutterglänzenden Blättchen ab, der in Wasser schwer löslich ist, und sich aus kochender Salzsäure unverändert umkrystallisiren lässt; das Krystallwasser entweicht erst bei 140°.

Die Methionsäure steht zu der ätherschwefligen Säure, $C_4H_6 \cdot S_2O_6$, in demselben Verhältnisse, wie das Jodmethylen zu Jodäthyl; erstere enthält ein zweiatomiges Radical in Verbindung mit $2S_2O_4$, letztere ein einatomiges Radical in Verbindung mit $S_2O_4$. In gleicher Weise wie die ätherschweflige Säure als gepaarte Aethylverbindung angesehen werden kann, darf man auch die Methionsäure als gepaarte Methylenverbindung betrachten, wie folgende Schemata ausdrücken:

Aethylunterschwefelsäure (Aetherschweflige Säure) $C_4H_5 \cdot S_2O_4 \atop H \Big\} O_2$

Methionsäure (Methylenschweflige Säure) $C_2H_2 \cdot 2S_2O_4 \atop H_2 \Big\} O_4$

## Aethylen: $C_4H_4$.

390. Das Aethylen (Elayl, ölbildendes Gas) bildet die Grundlage einer zahlreichen Gruppe von Verbindungen, die besonders in der neuesten Zeit grosse Wichtigkeit für die Entwickelung der organischen Chemie gewonnen haben. Wir wollen, da es als Repräsentant der zweiatomigen Alkoholradicale betrachtet werden kann, die Verbindungen desselben ausführlicher beschreiben.

Das Aethylen entsteht bei der trocknen Destillation vieler organischer Stoffe, besonders solcher, welche viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, wie der Fette, Harze, Steinkohlen, in geringer Menge jedoch selbst bei der Destillation von ameisensauren, essigsauren und buttersauren Salzen. Am reichlichsten erhält man es aus Alkohol durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder Borsäure in der Wärme, wobei diesem Wasser entzogen wird:

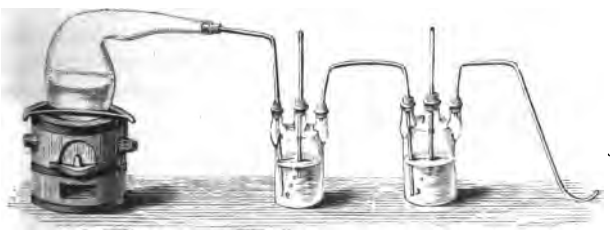
$$C_4H_6O_2 = C_4H_4 + 2HO.$$

Auch andere Aethylverbindungen geben bei ihrer Zersetzung Aethylen, z. B. Aethyljodür bei der Behandlung mit

Kalium und anderen Metallen, neben Aethylwasserstoff. Aus rein unorganischen Materialien kann man Aethylen erhalten, indem man zuerst Schwefelkohlenstoff darstellt und diesen, mit Schwefelwasserstoff gemengt, über erhitztes Kupfer leitet.

Zur Darstellung des Aethylens mischt man 1 Vol. Weingeist mit 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure, setzt so viel Sand zu, dass ein dicker Brei entsteht und erhitzt die Mischung in einer Retorte (Fig. 24); das entweichende Gas leitet man

Fig. 24.



zuerst durch concentrirte Schwefelsäure, hierauf durch Kalilauge, welche beigemengte Kohlensäure und schweflige Säure zurückhält.

Das ölbildende Gas ist farblos, von schwachem, eigenthümlichem Geruch; seine Dichtigkeit beträgt 0,9784; es verbrennt an der Luft mit hellleuchtender Flamme. Bei $0^0$ verdichtet es sich unter einem Druck von 42 Atmosphären zu einer Flüssigkeit.

Wasser absorbirt etwa $^1/_8$, Alkohol und Aether etwa 2 Vol. des Gases. Reichlich wird es von rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure aufgenommen. Schwefelsäurehydrat nimmt es nur langsam auf, indem es damit zu Aetherschwefelsäure sich vereinigt. Verdünnt man mit Wasser und kocht, so erhält man wieder Alkohol.

Leitet man Aethylen durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt es in Sumpfgas und theerartige Kohlenwasserstoffe.

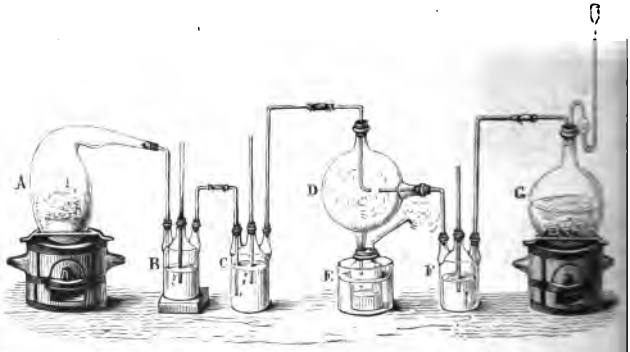
Das Aethylen vereinigt sich direct mit Chlor, Brom oder Jod, und diese Verbindungen lassen sich wieder in andere sauerstoff-, schwefel- oder stickstoffhaltige überführen.

## Verbindungen des Aethylens mit Chlor, Brom und Jod.

391. Aethylenchlorid (Elaylchlorid, Oel der holländischen Chemiker), $C_4H_4Cl_2$. Leitet man Aethylengas und Chlorgas zusammen, so vereinigen sie sich schnell (gleiche Volume) zu einer ölartig flüssigen Verbindung.

Zu ihrer Darstellung wendet man zweckmässig folgenden Apparat an. In der Retorte *A* (Fig. 25) entwickelt man aus

Fig. 25.




einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure ölbildendes Gas, befreit dasselbe in *B* durch concentrirte Schwefelsäure von Alkohol und Aetherdämpfen und leitet es dann in *C* noch durch Kalilauge, welche beigemengte schweflige Säure und Kohlensäure zurückhält. In dem Kolben *G* entwickelt man das Chlorgas und wäscht dasselbe in *F* mit Wasser. Sobald beide Gase in dem Ballon *D* sich mischen, verbinden sie sich zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in die kaltgehaltene Flasche *E* rinnt. Die darin sich sammelnde Flüssigkeit ist schon lange unter dem Namen: Oel der holländischen Chemiker bekannt, weil sie von einer Gesellschaft holländischer Chemiker entdeckt wurde. Sie besitzt die Formel $C_4H_4Cl_2$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 1,280 specif. Gewicht, die bei 85° siedet.

Durch die Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlicht wird in dem Aethylenchlorid 1 Aeq. Wasserstoff nach dem andern

durch Chlor substituirt, und man erhält hierdurch $C_4H_3Cl_3$, $C_4H_2Cl_4$, $C_4HCl_5$ und zuletzt $C_4Cl_6$.

Der Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, $C_4Cl_6$, welcher seiner Entstehung aus Aethylenchlorid und Aethylchlorür zufolge die Formeln $C_4Cl_4 . Cl_2$ und $C_4Cl_5 . Cl$ erhalten könnte, entsteht öfters als letztes Product der Einwirkung des Chlors auf organische Stoffe (z. B. Buttersäure). Er bildet farblose, bei 160° schmelzende Krystalle, ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich. Er zerfällt leicht in $C_4Cl_4$ und $Cl_2$.

Alle diese Verbindungen, die letzte ausgenommen, sind verschieden, aber isomer, mit den Substitutionsproducten des Aethylchlorürs (345), wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| Empirische Formel. | Producte aus Chloräthyl. | | Producte aus ölbildendem Gas. | |
|---|---|---|---|---|
| | Siedepunkt. | Specif. Gew. | Siedepunkt. | Specif. Gew. |
| $C_4H_4Cl_2$ | 60° | 1,174 | 85° | 1,280 |
| $C_4H_3Cl_3$ | 75° | 1,372 | 115° | 1,446 |
| $C_4H_2Cl_4$ | 102° | 1,530 | 137° | 1,602 |
| $C_4HCl_5$ | 146° | 1,644 | 153° | 1,663 |
| $C_4Cl_6$ | 180° | — | 180° | — |

Wässerige Kalilauge ist ohne Einwirkung auf Aethylenchlorid, beim Erwärmen mit alkoholischer Lösung von Kalihydrat tritt 1 Aeq. Chlorwasserstoff aus, während die übrigen Elemente verbunden bleiben; aus $C_4H_4Cl_2$ erhält man hierdurch $C_4H_3Cl$; aus $C_4H_3Cl_3$ in gleicher Weise $C_4H_2Cl_2$ und aus den chlorreicheren Substitutionsproducten $C_4HCl_3$, $C_4Cl_4$. Von diesen Producten lässt sich jedes als substituirtes Aethylen betrachten.

Das erste derselben, Monochloräthylen, $C_4H_3Cl$, ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, verwandelt sich aber bei — 18° in eine leicht bewegliche Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol oder Aether. Es vereinigt sich direct mit Chlorgas zu $C_4H_3Cl_3$.

Das Bichloräthylen, $C_4H_2Cl_2$, und das Trichloräthylen, $C_4HCl_3$, sind flüchtige Flüssigkeiten von lauchartigem Geruch.

Das Perchloräthylen (Einfach-Chlorkohlenstoff), $C_4Cl_4$, welches man durch Zersetzung des Trichloräthylenchlorids, $C_4HCl_5$, mit alkoholischer Kalilauge enthält, entsteht auch aus dem Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, $C_4Cl_6$, wenn man die Dämpfe desselben durch eine glühende Porcellanröhre leitet, oder ihn mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium behandelt.

Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,629 specif. Gewicht, die bei 122° siedet; in Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Im Sonnenlicht vereinigt sie sich direct mit Chlorgas zu Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff.

392. Das Aethylenbromid (Elaylbromid), $C_4H_4Br_2$, bildet sich leicht beim Zusammenkommen von ölbildendem Gas und Brom; zur Darstellung leitet man ölbildendes Gas durch Brom, das man mit Wasser bedeckt in einen aussen abgekühlten Kolben bringt. Nachdem das Brom verschwunden ist, wäscht man das entstandene Product mit Kalilauge und rectificirt es über concentrirte Schwefelsäure.

Es ist eine farblose, süss schmeckende und angenehm riechende Flüssigkeit von 2,163 specif. Gewicht bei 21°, die bei 0° krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 9°. Es siedet bei 129°. Wässerige Kalilauge verändert es nicht; durch alkoholische Kalilösung wird es in Monobromäthylen, $C_4H_3Br$, verwandelt, welches als sehr flüchtige Flüssigkeit von lauchartigem Geruch erhalten wird.

Das Monobromäthylen zerfällt, mit ammoniakalischer Silberlösung oder Aethernatron erwärmt, in Acetylen, $C_4H_2$, und Bromwasserstoff. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt es sich öfters in eine polymere Verbindung, die eine weisse, feste Masse bildet und nicht unzersetzt flüchtig ist.

Das Monobromäthylen vereinigt sich mit Brom unter lebhafter Erwärmung zu Monobromäthylenbromid, $C_4H_3Br.Br_2$, welches mit alkoholischer Kalilösung in Bromkalium und Bibromäthylen, $C_4H_2Br_2$, sich umsetzt. Dieses ist eine bei 88° siedende Flüssigkeit, welche sich beim Stehen in eine polymere, feste, nicht flüchtige Substanz verwandelt.

Ausser obiger Zersetzung erleidet das Monobromäthylenbromid mit alkoholischer Kalilösung eine andere, bei welcher Acetylen, $C_4H_2$, und Bromacetylen, $C_4HBr$ (422), auftreten.

Das Bibromäthylen vereinigt sich direct mit Brom zu

Bibromäthylenbromid, $C_4H_2Br_2.Br_2$, einer bei etwa 200° siedenden, in niederer Temperatur erstarrenden Flüssigkeit.

Wird diese mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, so erhält man Tribromäthylen, $C_4HBr_3$, eine bei 130° siedende Flüssigkeit, welche nach längerer Zeit sich in eine polymere Substanz verwandelt, die fest und nicht unzersetzt flüchtig ist.

Das Tribromäthylen geht endlich mit Brom in Tribromäthylenbromid, $C_4HBr_3.Br_2$, über, und bildet ein gelblich rothes in einer Kältemischung erstarrendes Oel, welches durch alkoholische Kalilösung in Perbromäthylen (Einfach-Bromkohlenstoff), $C_4Br_4$, verwandelt wird. Dieser auch durch Behandlung von Alkohol mit Brom entstehende Körper bildet farblose, bei 50° schmelzende Krystalle, die unzersetzt sublimirbar sind.

Erhitzt man Bibromäthylenbromid, $C_4H_2Br_4$, mit Brom und Wasser auf 180°, so erhält man Perbromäthylenbromid (Anderthalbfach-Bromkohlenstoff), $C_4Br_6$, in farblosen, leicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Aether löslichen Krystallen, die bei 200°, ohne zu schmelzen, in Perbromäthylen, $C_4Br_4$, und Brom zerfallen.

393. Aethylenjodid (Elayljodid), $C_4H_4J_2$. Das Aethylengas vereinigt sich im Sonnenlicht direct mit Jod zu einer krystallinischen Verbindung, welche in seideglänzenden Nadeln oder farblosen Prismen sich abscheidet. Es besitzt einen durchdringenden ätherischen Geruch und schmeckt süsslich; es schmilzt bei 73°, zersetzt sich aber bei wenig stärkerem Erhitzen in Aethylengas und freies Jod. In Wasser ist es unlöslich, von Alkohol oder Aether wird es gelöst.

Wässerige Kalilauge greift es schwierig an, indem Aethylengas entweicht; alkoholische Kalilauge verwandelt es in Jodäthylen, $C_4H_3J$, und Jodwasserstoff. Ersteres wird hierbei als farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit von lauchartigem Geruch erhalten.

### Aethylencyanid: $C_4H_4Cy_2$.

394. Es bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Cyankalium, die mit Alkohol vermischt im Wasserbad erwärmt werden. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten unreines Aethylencyanid, welches durch Erkalten und Auspressen von einer ölartigen Substanz befreit, als weisse, krystallinische Masse erhalten wird. Es schmilzt bei 37°, ist leicht löslich in

Wasser und in Weingeist, wenig in Aether. Es ist nicht unzersetzt flüchtig. Mit Kalilauge gekocht, verwandelt es sich unter Entwickelung von Ammoniak in Bernsteinsäure:

$$C_4H_4.C_4N_2 + 8HO = C_8H_6O_8 + 2NH_3.$$

Nach demselben Verfahren wird aus dem Propylenbromid, $C_6H_6Br_2$, das Propylencyanid, $C_6H_6Cy_2$, erhalten, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, bei 280° bis 290° unter theilweiser Zersetzung siedet, und durch Kochen mit Kalilauge Brenzweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, liefert.

## Verwandlung der Halogenverbindungen des Aethylens in Sauerstoffverbindungen desselben.

395. Während die Verbindungen des Aethyls und anderer einatomiger Alkoholradicale mit Chlor, Brom oder Jod sich leicht durch Behandlung mit Alkalien oder anderen Metalloxyden in Sauerstoffverbindungen überführen lassen, ist dies bei den Verbindungen des Aethylens bis jetzt auf diesem einfachen Wege nicht gelungen. Man muss zuerst das Chlor, Brom oder Jod durch ein Säureradical ersetzen, welches sich später leicht durch Wasserstoff vertreten lässt. Behandelt man z. B. Aethylenjodid oder Aethylenbromid mit essigsaurem Silberoxyd, so erhält man, ohne dass man zu erwärmen braucht, zweifach-essigsaures Aethylenoxyd neben Jod- oder Bromsilber:

$$C_4H_4Br_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\2\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,AgBr.$$

Das Aethylenbromid wird in alkoholischer Lösung auch durch essigsaures Kali leicht in einfach-essigsaures Aethylenoxyd, Essigsäure und Bromkalium verwandelt:

$$C_4H_4Br_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H.C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2KBr.$$

Das einfach- und zweifach-essigsaure Aethylenoxyd zerlegen sich mit Kalihydrat oder Barytwasser in essigsaure Salze und Aethylenoxydhydrat.

Aethylenalkohol (Aethylglycol, Aethylenoxydhydrat):

$$2HO.C_4H_4O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

396. Zur Darstellung des Aethylenalkohols versetzt man einfach- oder zweifach-essigsaures Aethylenoxyd mit einer kochend gesättigten Lösung von Barythydrat (oder Kalihydrat), bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, fällt dann überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus und concentrirt die Lösung im Wasserbade. Durch Vermischen des Rückstandes mit absolutem Alkohol fällt man den essigsauren Baryt, den man abfiltrirt, und dampft die alkoholische Lösung des Aethylenalkohols ein. Man destillirt zuletzt durch stärkeres Erhitzen in einer Retorte den Aethylenalkohol über.

Der Aethylenalkohol ist eine farblose, etwas dicke, süssschmeckende Flüssigkeit ohne Geruch, von 1,125 specif. Gewicht bei 0°, die bei 197° siedet. Seine Dampfdichte beträgt 2,164.

Mit Wasser oder Alkohol mischt er sich in jedem Verhältniss, in Aether ist er wenig löslich. Natrium löst sich darin unter Entwickelung von Wasserstoff, und verwandelt ihn in eine weisse Masse von $C_4H_5NaO_4$, die beim Erhitzen mit Natrium noch eben soviel davon, doch schwierig, auflöst und somit in $C_4H_4Na_2O_4$ übergeht.

Befeuchtet man Platinschwarz mit Glycol, so findet eine heftige Oxydation desselben statt, die ein Erglühen des Platins bewirken kann. Bei sehr langsamem Zutritt von Sauerstoff lässt sich die Einwirkung mässigen und man erhält Glycolsäure, $C_4H_4O_6$. Auch durch langsame Einwirkung der Salpetersäure erhält man aus dem Aethylenalkohol Glycolsäure (neben etwas Glyoxylsäure), beim Erwärmen mit stärkerer Salpetersäure aber nur Oxalsäure. Man hat hierfür folgende Bildungsgleichungen:

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Aethylenalkohol}} + 4O = \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure}} + 2HO$$

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Aethylenalkohol}} + 8O = \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + 4HO$$

Beim Erhitzen mit Kalihydrat geht der Alkohol, unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoffgas, in Oxalsäure über.

Während von einatomigen Alkoholen nur eine Säure sich

ableitet, die bei unveränderter Anzahl von Kohlenstoffatomen 2 Aeq. Wasserstoff weniger und 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält als der Alkohol, leiten sich von den zweiatomigen Alkoholen zwei Säuren ab, deren eine 2 Aeq. Wasserstoff weniger und 2 Aeq. Sauerstoff mehr, während die zweite Säure 4 Aeq. Wasserstoff weniger und 4 Aeq. Sauerstoff mehr als der Alkohol enthält.

Mit Phosphorchlorid verwandelt sich der Aethylenalkohol in Aethylenchlorid, Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff:

$$C_4H_6O_4 + 2PCl_5 = C_4H_4Cl_2 + 2PCl_3O_2 + 2HCl.$$

Durch Chlorzink wird beim gelinden Erwärmen der Aethylenalkohol in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, übergeführt.

Durch Erwärmen von Aethylenalkohol mit Chlorwasserstoffsäure wird derselbe in einfach-salzsaures Aethylenoxyd, $C_4H_5ClO_2 = C_4H_4O_2 + HCl$, verwandelt, indem Wasser austritt. Wendet man statt des Chlorwasserstoffs Jodwasserstoff an, so erhält man Aethylenjodid, $C_4H_4J_2$:

$$C_4H_6O_4 + 2HJ = C_4H_4J_2 + 4HO.$$

Einfach-salzsaures Aethylenoxyd (Glycolchlorhydrin):

$$C_4H_4O_2.HCl \text{ oder } \begin{matrix} C_4H_4 \\ H \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix}$$

397. Es entsteht beim Zusammenkommen von Aethylenoxyd und Salzsäure (beide Körper gasförmig mit einander zu gleichen Volumen vermischt, verdichten sich vollständig) oder beim Einleiten von trockner Salzsäure in Aethylenalkohol; bei der Behandlung von wässerigem Chlormagnesium mit Aethylenoxyd. Es ist eine farblose, bei 128° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser oder Alkohol sich mischen lässt. Durch Natriumamalgam wird sie in Weingeist verwandelt. Durch Kalilauge wird Aethylenoxyd daraus frei.

Das einfach-bromwasserstoffsaure Aethylenoxyd wird in gleicher Weise dargestellt.

Aethylenoxyd (Aethylenäther), $C_4H_4O_2$.

398. Der mit Aldehyd isomere Aethylenäther entsteht bei der Zersetzung des Chlorwasserstoff-Aethylenoxyds mit Kalilauge. Er ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit (Siedepunkt 13,5°), deren Dampfdichte 1,432 beträgt. Er mischt sich mit Wasser

in allen Verhältnissen, und reducirt wie der Aldehyd Silberlösung.

Das Aethylenoxyd vereinigt sich direct mit Wasser zu Aethylenalkohol, mit Aethylenalkohol zu Polyäthylenalkoholen, mit Säuren, wie z. B. Salzsäure (zu gleichen Volumen) zu einfach-salzsaurem Aethylenoxyd, scheidet sogar schwache Basen aus ihren Verbindungen mit Säuren ab (z. B. Magnesia, Kupferoxyd, Thonerde), wird dagegen von Kali oder Kalk aus seiner Verbindung mit Salzsäure abgeschieden. Es vereinigt sich mit Ammoniak zu eigenthümlichen Basen (Aethylenoxydammoniak). Durch Wasserstoff im status nascens geht das Aethylenoxyd, wie der isomere Aldehyd, in Weingeist über.

Es vereinigt sich in der Kälte allmälig mit Brom und bildet gelbrothe, bei 65° schmelzende Krystalle von $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}Br_2$; die Verbindung siedet unzersetzt bei 95°. Metallisches Quecksilber entzieht ihr Brom und verwandelt sie in Dioxyäthylen, $C_8H_8O_4$, welches farblose Krystalle bildet, die bei 9° schmelzen und bei 102° sieden. Sein specif. Gewicht ist 1,048 bei 0°, seine Dampfdichte 3,10. Es ist in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether löslich.

Isomer damit ist die Verbindung von Aethylenoxyd mit Aldehyd, welche beim Erwärmen von Aldehyd mit Aethylenalkohol sich bildet:

$$C_4H_4O_2 + C_4H_6O_4 = C_8H_8O_4 + 2HO.$$

Sie ist eine farblose, bei 82,5° siedende Flüssigkeit von 1,000 specif. Gewicht bei 0°. Sie löst sich in 1½ Thln. Wasser, wird aber durch Kali daraus abgeschieden.

### Aetherartige Verbindungen des Aethylenoxyds.

399. Man kennt zwei verschiedene Reihen derselben, insofern in dem Aethylenalkohol entweder 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch organische Radicale sich vertreten lassen. Sie entstehen entweder durch Einwirkung der Säuren auf Aethylenalkohol, oder durch Behandlung von Aethylenbromid oder -Jodid mit Silber- oder Alkalisalzen. Zur Einführung von einatomigen Alkoholradicalen behandelt man Natriumäthylenoxyd mit Jodverbindungen der Alkoholradicale.

Aethyläthylenoxydhydrat $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$

und Diäthyläthylenoxyd . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$

400. Erhitzt man Natriumäthylenoxydhydrat, $C_4H_5NaO_4$, mit Aethyljodür, so hinterbleibt Jodnatrium und es destillirt Aethyläthylenoxydhydrat als ätherische, angenehm riechende Flüssigkeit über, die bei 127° siedet. Versetzt man dasselbe mit Kalium, so entweicht Wasserstoffgas und es bildet sich eine feste Masse, $C_4H_4(C_4H_5)KO_4$, welche mit Aethyljodür erhitzt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit liefert, die bei 123° siedet, und deren Dampfdichte 4,095 beträgt; dies ist das Diäthyläthylenoxyd, $C_4H_4(C_4H_5)_2O_4$. Isomer ist das Acetal, welches zuerst bei der Oxydation von Weingeist erhalten wurde, und das wir hier im Anschluss beschreiben wollen.

### Acetal, $C_{12}H_{14}O_4$.

401. Es entsteht sowohl bei der Oxydation des Weingeistes mit Sauerstoffgas bei Gegenwart von Platinschwarz, als auch bei der Behandlung desselben mit Braunstein und Schwefelsäure, wobei jedoch als Hauptproduct Aldehyd auftritt. Es lässt sich auch aus dem Aldehyd darstellen, indem man diesen mit Alkohol gemischt, mit Chlorwasserstoffgas sättigt, wobei sich über einer wässerigen Schicht eine ätherische Flüssigkeit, $C_8H_9ClO_2$, abscheidet. Durch Behandlung mit Aethernatron, $C_4H_5NaO_2$, wird diese in Acetal verwandelt.

Das aus Alkohol durch Oxydation entstandene Acetal ist mit einer grossen Menge von Aldehyd und Essigäther vermengt; ersterer destillirt beim Erhitzen zuerst über; der Essigäther wird hierauf durch Kalihydrat zersetzt und das Acetal durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreit.

Es ist eine farblose, ätherisch angenehm riechende Flüssigkeit von 0,821 specif. Gewicht, die bei 105° siedet. In Wasser ist es wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischt es sich. Mit Platinschwarz und Luft in Berührung verwandelt es sich leicht in Aldehyd.

Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 200° zersetzt es sich damit in Essigäther und Aldehyd:

$$C_{12}H_{14}O_4 + 2\,C_4H_4O_4 = 2\,C_8H_8O_4 + C_4H_4O_2 + 2\,HO.$$

Das Acetal scheint hiernach 2 Aeq. Aethyl in Verbindung mit dem Radical des Aldehyds zu enthalten, so dass seine Constitution durch das Schema $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ 2\,C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ ausgedrückt werden könnte.

Zweifach-essigsaures Aethylenoxyd:

$$2\,C_4H_3O_3 . C_4H_4O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ 2\,C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

402. Es bildet sich bei der Behandlung des Aethylenbromids mit essigsaurem Silberoxyd. Man vermischt beide in einem Mörser unter Zusatz von Eisessig zu einem Brei, den man in einem Kolben längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Nach stattgefundener Zersetzung behandelt man die Masse mit Aether und destillirt den ätherischen Auszug in einer Retorte, wobei zuerst Aether, hierauf Essigsäure, zuletzt zweifach-essigsaurer Glycoläther übergeht.

Es ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit von 1,128 specif. Gewicht bei 0°, die bei 187° siedet; sie löst sich in 7 Thln. Wasser, mischt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

In derselben Weise hat man zweifach-buttersaures Aethylenoxyd, und zweifach-benzoësaures Aethylenoxyd, $2\,C_{14}H_5O_3 . C_4H_4O_2$, dargestellt. Letzteres bildet farblose Prismen, die bei 67° schmelzen.

Einfach-essigsaures Aethylenoxyd:

$$HO . C_4H_3O_3 . C_4H_4O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4.$$

403. Man erhält es leicht durch Erwärmen von Aethylenbromid mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali, wobei man nach stattgefundener Zersetzung destillirt und das bei 182° Uebergehende für sich sammelt. Es bildet sich auch beim Erhitzen von Essigsäure-Anhydrid mit Aethylenalkohol.

Es ist eine farblose, ölartige, in jedem Verhältniss mit Wasser oder Alkohol mischbare Flüssigkeit.

Leitet man Salzsäuregas in diese Flüssigkeit und setzt hierauf Wasser zu, so scheidet sich Chloracetyl-Aethylen-

oxyd (Glycolchloracetin), $C_4H_5ClO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, als ölartige Flüssigkeit ab, von 1,178 specif. Gewicht bei 0°, die bei 145° siedet. Man erhält dasselbe auch durch Behandlung von Aethylenoxydhydrat mit Acetylchlorid.

Bei der Behandlung desselben mit Kalilauge erhält man daraus Aethylenoxyd, neben essigsaurem Kali und Chlorkalium.

Butteressigsaures Aethylenoxyd:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_3\\C_8H_7O_3\end{matrix}\right\}C_4H_4O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

404. Es bildet sich bei der Behandlung von Chloracetyläthylenoxyd mit buttersaurem Silberoxyd und destillirt beim Erhitzen zwischen 208° und 215° über. Es ist eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol mischbare schwere Flüssigkeit, die von Alkalien nur schwierig zersetzt wird.

Schwefelverbindungen des Aethylens.

405. Aethylenchlorid oder -Bromid verwandeln sich in alkoholischer Lösung mit Schwefelalkalimetallen leicht in Schwefelverbindungen des Aethylens, z. B.:

$$C_4H_4Br_2 + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_4 + 2KCl.$$

Das Schwefelwasserstoff-Schwefeläthylen (Aethylenmercaptan), $C_4H_6S_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_4$, welches, wie oben angegeben, entsteht, ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 146° siedende Flüssigkeit, von 1,12 specif. Gewicht bei 24°. In Wasser ist es unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. In Kalilauge löst es sich auf und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Mit den Salzen der schweren Metalle giebt es Niederschläge; salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd geben eigelbe Niederschläge ($C_4H_4Pb_2S_4$), worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Metall vertreten sind.

Aethylensulfid, $C_4H_4S_2$ oder $C_8H_8S_4$, wird beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Aethylenbromid mit Einfach-Schwefelkalium erhalten. Destillirt man, so geht es mit den Dämpfen als ein sich krystallinisch abscheidender Körper über. Es schmilzt bei 110°, kocht bei 200°, sublimirt aber

schon in niederer Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser und Kalilauge, leicht in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff löslich.

Es verbindet sich direct mit Brom zu gelben Krystallen, $C_4H_4S_2Br_2$. Durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser wird dieses in $C_4H_4S_2O_2$ übergeführt. Dieselbe Verbindung erhält man direct durch Kochen von Aethylensulfid mit Salpetersäure.

Sie bildet farblose Krystalle, die leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether löslich sind; die Lösungen werden durch Metalllösungen nicht gefällt.

Wird Aethylensulfid mit Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erwärmt, so entsteht $C_4H_4S_2O_4$, welches in Wasser unlösliche Krystalle bildet. In concentrirter Schwefelsäure ist es unverändert löslich.

Bei der Behandlung von Aethylenbromid mit Mehrfach-Schwefelkalium entstehen schwefelreichere Aethylenverbindungen, welche nicht genauer untersucht sind. Es sind im Allgemeinen weisse amorphe Stoffe, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind.

Aethylenoxysulfid: $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_2O_2$

406. Einfach-salzsaures Aethylenoxyd liefert diese Verbindung bei der Einwirkung auf Kaliumsulfhydrat (HS + KS). Es ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Mit 1 Aeq. Metall bildet sie meist unlösliche Verbindungen. Durch Oxydation mit Salpetersäure verwandelt sie sich in Isäthionsäure (410).

407. Schwefelcyanäthylen: $C_8H_4N_2S_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\Cy_2\end{matrix}\right\}S_4$.

Es bildet sich leicht beim Kochen von Aethylenchlorid oder -Bromid mit alkoholischer Lösung von Schwefelcyankalium und wird beim Verdunsten in weissen glänzenden rhombischen Tafeln krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei 90° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, mehr in kochendem Wasser, sowie in Alkohol.

Beim Kochen mit starker Salpetersäure giebt es, wie auch das Aethylenmercaptan, Disulfätholsäure (411).

### Aethersäuren des Aethylenalkohols.

408. Man kennt bis jetzt nur schwefelhaltige Aethersäuren, die sich theils aus ölbildendem Gas, Aethylenalkohol, Schwefelverbindungen des Aethylens, theils auch aus Weingeist oder Aether darstellen lassen.

Aethylenäther-Schwefelsäure (Sulfoglycolsäure):

$$HO . C_4H_5O_3 . 2SO_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6.$$

409. Diese der Aethylätherschwefelsäure entsprechende Säure bildet sich leicht beim gelinden Erwärmen von Aethylenalkohol mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt hierauf mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt und dampft die filtrirte Lösung des Barytsalzes ein, wobei eine weisse, feste Masse hinterbleibt von der Zusammensetzung $BaO . C_4H_5O_3 . 2SO_3$. Durch Erhitzen mit Barytwasser wird es leicht in schwefelsauren Baryt und Aethylenalkohol zerlegt.

Isäthionsäure (äthylenätherschweflige Säure):

$$HO . C_4H_5O_3 . 2SO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ S_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6.$$

410. Die Säure ist der Aetherschwefelsäure isomer, gleicht aber mehr der äthylätherschwefligen Säure (Aethyldithionsäure); man könnte daher auch, ähnlich wie in letzterer, ein gepaartes Radical, $S_2O_4 . C_4H_4$, darin annehmen und ihre Formel durch das Schema $\left.\begin{matrix} S_2O_4 . C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ ausdrücken.

Die Säure entsteht beim Kochen der Aethionsäure und des Schwefelsäure-Aethyläthers mit Wasser; aus dem Aethylenoxysulfid (406) durch Salpetersäure, sowie bei der Behandlung des Taurins mit salpetriger Säure. Zu ihrer Darstellung leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Aether, versetzt hierauf mit Wasser und kocht die Flüssigkeit einige Stunden lang. Die Lösung enthält neben Isäthionsäure, freie Schwefelsäure und etwas Methionsäure (389). Man neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und filtrirt kochend ab; beim Erkalten krystallisirt der methionsaure Baryt aus, und das Filtrat giebt

beim Eindampfen Krystalle von isäthionsaurem Baryt, $BaO . C_4H_5O_8 . 2SO_2$. Aus dem Barytsalz lässt sich die Säure, durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung, in zerfliesslichen Krystallnadeln darstellen.

Die isäthionsauren Salze, welche 1 Aeq. Metall enthalten, sind in Wasser leicht löslich, weniger in Weingeist und krystallisiren leicht. Sie ertragen ziemlich starke Hitze (bis zu 350°) ohne Zersetzung.

Das isäthionsaure Ammoniak, $NH_4O . C_4H_5O_8 . 2SO_2$, krystallisirt in grossen wasserhellen Säulen. Beim Erhitzen auf 200° liefert es Taurin, $C_4H_7NO_6S_2$, welches durch die Elemente von 2 Aeq. Wasser davon unterschieden ist.

Durch die Einwirkung von Phosphorchlorid auf isäthionsaures Kali erhält man Isäthionchlorid, $C_4H_4S_2O_4Cl_2$, welches sich auch als Chlorid der chloräthylschwefligen Säure, $C_4H_4Cl . S_2O_4 . Cl$, betrachten lässt, ähnlich wie das Lactylchlorid als Chlorpropionylchlorid angesehen werden kann. Man kann daraus chloräthylschweflige Säure, $C_4H_4Cl . S_2O_5 + HO$, ferner äthylschweflige Säure, sowie durch Ammoniak Taurin darstellen, ähnlich wie man das Lactylchlorid (242) in Chlorpropionsäure, Propionsäure, oder Alanin verwandeln kann.

Disulfätholsäure:

$$2HO . C_4H_4O_2 . 2S_2O_4 \text{ oder } 2\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ S_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_8.$$

411. Diese der Methionsäure (389) homologe Säure entsteht bei der Oxydation der Schwefelverbindungen des Aethylens mit concentrirter Salpetersäure, sowie bei der Behandlung von Propionamid und Cyanäthyl (Propionitril) mit rauchender Schwefelsäure, und wird wie die Methionsäure durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff für sich dargestellt. Sie krystallisirt schwierig und ist in Wasser sehr leicht löslich. Der disulfätholsaure Baryt, $2BaO . C_4H_4O_2 . 2S_2O_4$, krystallisirt in sechsseitigen Platten; in concentrirter Salpetersäure ist er unlöslich, aus verdünnter kochender Salpetersäure krystallisirt er unverändert. In Wasser ist er leicht löslich. Entsprechend wie in der Methionsäure, kann man in dieser Säure ein gepaartes Radical $C_4H_4 . 2S_2O_4$ annehmen.

Aethionsäure (äthylenäther-schweflige Schwefelsäure):

$$2HO \cdot C_4H_4O_2 \cdot S_2O_6 \cdot S_2O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ S_2O_2 \\ S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_8.$$

412. Während wir in der vorhergehenden Säure das Radical der schwefligen Säure zweimal angenommen haben, schliesst diese Säure die Radicale der schwefligen Säure und der Schwefelsäure ein.

Die wasserfreie Aethionsäure (auch Carbylsulfat genannt), $C_4H_4O_2 \cdot S_2O_6 \cdot S_2O_4$, entsteht durch Vereinigung von ölbildendem Gas mit wasserfreier Schwefelsäure. Sie bildet sich auch unter folgenden Umständen aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol.

Stellt man in eine verschliessbare Flasche, worin man wasserfreie Schwefelsäure gesammelt, ein weites Glasrohr mit wasserfreiem Alkohol gefüllt, so absorbirt letzterer allmälig den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure und verwandelt sich zuletzt in eine Krystallmasse, die man auf unglasirtem Porzellan in dem luftleeren Raume trocknet. Man erhält so das Carbylsulfat (wasserfreie Aethionsäure); dasselbe löst sich in wasserfreiem Alkohol und Aether auf, kann aber daraus nicht wieder krystallinisch erhalten werden. Dieselben Krystalle bilden sich beim Zusammenkommen von wasserfreier Schwefelsäure und ölbildendem Gas. Lässt man das Carbylsulfat an feuchter Luft allmälig Wasser anziehen, so verwandelt es sich in Aethionsäure, $2HO \cdot C_4H_4O_2 \cdot S_2O_4 \cdot S_2O_6$. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt bildet sich löslicher äthionsaurer Baryt, den man aus der concentrirten Lösung durch Zusatz von Weingeist abscheidet. Der äthionsaure Baryt, $2BaO \cdot C_4H_4O_2 \cdot S_4O_{10}$, bildet ein weisses, amorphes Pulver, das in 10 Thln. Wasser löslich ist. Durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kali erhält man daraus äthionsaures Kali, $2KO \cdot C_4H_4O_2 \cdot S_4O_{10}$, welches leicht krystallisirt. Beim Kochen der Lösungen der vorhergehenden Salze, leichter noch beim Erwärmen der freien Aethionsäure, zerfällt dieselbe in freie Schwefelsäure und in Isäthionsäure.

Polyäthylenalkohole: $^{n}C_4H_4\}H_2\}O_{2n+2}$.

413. Das Aethylenoxyd vereinigt sich beim Erwärmen mit dem Aethylenalkohol in verschiedenen Verhältnissen, zu den Polyäthylenalkoholen. Dieselben Verbindungen lassen sich auch durch Erwärmen von Aethylenalkohol mit einfach-bromwasserstoffsaurem Aethylenoxyd darstellen; man hat hier folgende allgemeine Gleichung:

$$^{n}C_4H_4\}H_2\}O_{2n+2} + {}^{C_4H_4\}H}_{C_4H_4\}Br}O_2 = {}^{(n+1)}C_4H_4\}H_2\}O_{2n+4} + HBr.$$

Es sind sämmtlich syrupdicke Flüssigkeiten, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Der Diäthylenalkohol, $^{2}C_4H_4\}H_2\}O_6$, siedet bei 250°, Triäthylenalkohol, $^{3}C_4H_4\}H_2\}O_8$, bei 287°, Teträthylenalkohol, $^{4}C_4H_4\}H_2\}O_{10}$, über 300°; er sowohl, wie die noch äthylenreicheren Verbindungen, lassen sich nur im Vacuum unzersetzt destilliren. Der Hexäthylenalkohol, $^{6}C_4H_4\}H_2\}O_{14}$, siedet z. B. unter 25 Mm. Quecksilberdruck bei 325°.

Erwärmt man die Polyäthylenalkohole mit Säuren, so vereinigen sie sich damit zu neutralen Aetherarten. Dieselben lassen sich auch durch Erhitzen von Aethylenoxyd mit den wasserfreien Säuren erhalten. Aus Aethylenoxyd und Essigsäure-Anhydrid hat man Essigsäure-Triäthylenäther, $^{3}C_4H_4\}2C_4H_3O_2\}O_8$, erhalten.

Durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure, oder Sauerstoff und Platinschwarz, gehen die Polyäthylenalkohole in Säuren über.

Wie der Aethylenalkohol, $C_4H_4\}H_2\}O_4$, in $C_4H_2O_2\}H_2\}O_4$ (Glycolsäure) übergeht, so der Diäthylenalkohol, $^{2}C_4H_4\}H_2\}O_6$, in $^{2}C_4H_2O_2\}H_2\}O_6$ (Diglycolsäure).

Dabei entstehen zuweilen Zwischenproducte; aus dem Triäthylenalkohol, $^{3}C_4H_4\}H_2\}O_8$, erhält man durch Oxydation die Diglycoläthylensäure, $^{2C_4H_2O_2}_{C_4H_4}\}H_2\}O_8$.

## Propylen (Tritylen): $C_6H_6$.

414. Dieser Kohlenwasserstoff steht zu dem Propylalkohol in demselben Verhältniss, wie das ölbildende Gas zu Aethyl-Alkohol.

Es entsteht, wenn man die Dämpfe von Amylalkohol durch ein rothglühendes Rohr leitet; ferner bei der Destillation der Valeriansäure und anderer fetten Säuren mit überschüssigem Natronkalk; bei der Zersetzung des Glycerins mit Jodphosphor, sowie bei der Behandlung von Allyljodür, $C_6H_5J$ (376), mit Salzsäure und Zink oder Quecksilber.

Man erhält es auch in geringer Menge bei der Destillation von ameisensaurem Baryt, sowie einer Mischung von essigsaurem Natron und Natronkalk.

Zur Darstellung wendet man zweckmässig Allyljodür an, übergiesst dasselbe in einem Kolben mit rauchender Salzsäure und Quecksilber und sammelt das beim gelinden Erwärmen entweichende Gas.

Das Propylen ist ein dem Aethylen ähnliches Gas von 1,496 specif. Gewicht, welches durch starken Druck sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten lässt. Rauchende Schwefelsäure, sowie auch concentrirte Schwefelsäure absorbiren es reichlich. Es vereinigt sich direct mit Chlor, Brom oder Jod.

Beim längeren Erhitzen mit wässeriger Salzsäure auf 100° vereinigt es sich damit zu Propylchlorür, $C_6H_6 + HCl = C_6H_7Cl$.

### Verbindungen des Propylens mit Chlor, Brom und Jod.

415. Das Propylengas verdichtet sich beim Zusammenkommen mit Chlorgas zu einer Flüssigkeit, $C_6H_6Cl_2$, von 1,151 specif. Gewicht, welche bei 99° siedet. Durch fortgesetzte Behandlung derselben mit Chlorgas wird darin nach und nach sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten. Man erhält so eine Reihe von Substitutionsproducten: $C_6H_5Cl_3$; $C_6H_4Cl_4$; $C_6H_3Cl_5$; $C_6H_2Cl_6$; $C_6HCl_7$ und $C_6Cl_8$.

Diesen Verbindungen kann man durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge 1 Aeq. Chlorwasserstoff entziehen, wodurch eine andere Reihe von Stoffen erhalten wird, nämlich: $C_6H_5Cl$; $C_6H_4Cl_2$; $C_6H_3Cl_3$; $C_6H_2Cl_4$; $C_6HCl_5$ und $C_6Cl_6$.

In entsprechender Weise verhält sich das Propylen gegen

Brom. Bringt man zu Propylengas Brom, so lange die Farbe des Broms verschwindet, so erhält man eine farblose Flüssigkeit (Propylenbromid) von ätherischem Geruch, deren Siedepunkt bei 145° liegt. Ihr specif. Gewicht ist 1,974. Die Formel derselben ist $C_6H_6Br_2$.

Das Propylenjodid, $C_6H_6J_2$, entsteht, wenn Propylengas und Jod im Sonnenlicht, oder bei 50 bis 60° zusammenkommen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angreifendem Geruch.

Propylenalkohol (Propylenoxydhydrat):

$$2\,HO \cdot C_6H_6O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_6H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

416. Man stellt den Propylenalkohol (Propylglycol) aus dem Propylenbromid in derselben Weise dar, wie den Aethylenalkohol aus Aethylenbromid. Durch Erhitzen mit essigsaurem Silberoxyd erhält man zuerst zweifach-essigsaures Propylenoxyd: $2\,C_4H_3O_3 \cdot C_6H_6O_2$, als eine bei 186° siedende neutrale Flüssigkeit, die man mittelst Barythydrat zerlegt.

Propylenalkohol entsteht auch aus einfach-salzsaurem Glycerinäther, durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser:

$$C_6H_8O_4 \cdot HCl + H_2 = C_6H_8O_4 + HCl.$$

Der Propylenalkohol ist eine farblose, dicke, süssschmeckende Flüssigkeit von 1,051 specif. Gewicht bei 0°, die bei 188° siedet. Seine Dampfdichte beträgt 2,596.

Durch Behandlung mit Salpetersäure erhält man daraus hauptsächlich Glycolsäure, bei heftigerer Einwirkung Oxalsäure. Bei langsamer Oxydation mittelst Sauerstoffgas und Platinschwamm entsteht Milchsäure:

$$C_6H_8O_4 + 4\,O = C_6H_6O_6 + 2\,HO.$$

Propylenalkohol liefert, mit Jodwasserstoffsäure auf 100° erwärmt, Propyljodür, $C_6H_7J$, wobei zunächst Propylalkohol entsteht:

$$C_6H_8O_4 + 2\,HJ = J_2 + C_6H_8O_2 \text{ (Propylalkohol)}$$
$$C_6H_8O_2 + HJ = C_6H_7J + 2\,HO.$$

Durch Behandlung mit trockner Salzsäure geht der Propylenalkohol in einfach-salzsaures Propylenoxyd, $C_6H_6O_2 \cdot HCl$, über. Dieses zersetzt sich beim Erwärmen mit Kalilauge unter Freiwerden von Propylenoxyd, $C_6H_6O_2$, welches eine bei 35° siedende mit Wasser mischbare Flüssigkeit von 0,859 specif. Gewicht bildet.

### Butylen (Tetrylen) $C_8H_8$.

417. Diese dem Aethylen und dem Propylen homologe Verbindung entsteht bei der Einwirkung des Chlorzinks oder der concentrirten Schwefelsäure auf Butylalkohol, sowie auch bei der Elektrolyse des valeriansauren Kalis (neben Butyl), ferner wenn man Fette durch ein rothglühendes Rohr leitet.

In niederer Temperatur (bei $-18^0$ etwa) ist es eine Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches nur wenig von Wasser, reichlicher von Alkohol und in grosser Menge von rauchender Schwefelsäure absorbirt wird.

Mit Chlor und Brom vereinigt es sich zu farblosen Flüssigkeiten, $C_8H_8Cl_2$ (bei $130^0$ siedend) und $C_8H_8Br_2$ (bei $160^0$ siedend). Durch alkoholische Kalilauge wird denselben, wie es scheint, 1 Aeq. Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff entzogen.

### Butylenalkohol (Butylenoxydhydrat):

$$C_8H_{10}O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_8H_8\\H_2\end{matrix}\right\} O_4.$$

418. Das Butylenbromid lässt sich, in gleicher Weise wie das Aethylenbromid in Aethylenalkohol, in Butylenalkohol (Butylglycol) überführen.

Es ist eine dicke, geruchlose, süss und zugleich aromatisch schmeckende Flüssigkeit von 1,048 specif. Gewicht, die bei $183^0$ siedet; sie mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether.

---

### Amylen: $C_{10}H_{10}$.

419. Es entsteht aus Amylalkohol bei der Destillation mit Chlorzink oder concentrirter Schwefelsäure, sowie aus Amylchlorür, wenn man dasselbe über schmelzendes Kalihydrat leitet.

Es ist eine bei $35^0$ siedende Flüssigkeit von Geruch nach faulem Kohl. Es brennt mit leuchtender Flamme.

Das Amylen lässt sich auch synthetisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen bilden. Erhitzt man z. B. eine Mischung von Zinkäthyl, $C_4H_5Zn$, mit Jodpropyl, $C_6H_5J$, in zuge-

schmolzenen Röhren im Wasserbad, so entsteht Amylen und Jodzink:

$$C_4H_5Zn + C_6H_5J = C_{10}H_{10} + ZnJ.$$

Auch wenn Zinkäthyl mit Chloroform, $C_2HCl_3$, erwärmt wird, bildet sich Amylen neben Aethylwasserstoff:

$$C_2HCl_3 + 3(C_4H_5Zn) = C_{10}H_{10} + 3ZnCl + C_4H_6.$$

Neben Amylen treten bei der Destillation des Amylalkohols mit Chlorzink oder concentrirter Schwefelsäure noch zwei oder mehrere dem Amylen polymere Kohlenwasserstoffe auf, die ölartige, viel weniger flüchtige Flüssigkeiten bilden. Eine derselben, das Paramylen, $C_{20}H_{20}$, siedet bei 160°; einer anderen, Metamylen genannt, giebt man die Formel: $C_{40}H_{40}$.

Das Amylen vereinigt sich direct mit Chlor zu $C_{10}H_{10}Cl_2$, mit Brom zu Amylenbromid, $C_{10}H_{10}Br_2$; beide sind ölartige Flüssigkeiten, von welchen letztere bei 170 bis 175° siedet.

Durch alkoholische Kalilauge werden sie, unter Bildung von Chlor- oder Bromkalium, in $C_{10}H_9Cl$ und $C_{10}H_9Br$ verwandelt. Letzteres ist eine ölartige bei 112° siedende Flüssigkeit.

Das Amylen vereinigt sich beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure zu Amylenjodwasserstoff, $C_{10}H_{11}J$, welche Verbindung dem Amyljodür isomer ist. Der Amylenjodwasserstoff siedet bei 130°, und wird durch feuchtes Silberoxyd sehr leicht in eine dem Amylalkohol isomere Flüssigkeit, Amylenhydrat, $C_{10}H_{12}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, verwandelt. Dieses besitzt einen durchdringenden, ätherartigen Geruch, siedet bei 105 bis 108°, und hat ein specif. Gewicht von 0,829 bei 0°. Es mischt sich nicht mit Wasser.

Amylenalkohol (Amylenoxydhydrat):

$$C_{10}H_{12}O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

420. Das Amylenbromid wird durch Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd und Eisessig zuerst in zweifach-essigsaures Amylenoxyd, $2C_4H_3O_3 . C_{10}H_{10}O_2$, verwandelt, welches bei der Zersetzung mit Kalihydrat Amylenalkohol (Amylglycol) giebt.

Er ist eine farblose, syrupartige, bitter schmeckende Flüssigkeit von 0,987 specif. Gewicht, die in fester Kohlensäure

erstarrt. Er siedet bei 177° ohne Zersetzung. In Wasser, Alkohol oder Aether löst er sich in jedem Verhältniss.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure wird er in Butylmilchsäure (245) verwandelt.

Das Amylenoxyd, $C_{10}H_{10}O_2$, welches wie das Aethylenoxyd dargestellt wird, ist eine in Wasser unlösliche, bei 95° siedende Flüssigkeit von 0,824 specif. Gewicht bei 0°.

421. Zu der Reihe der zweiatomigen Radicale $C_{2n}H_{2n}$ gehören noch folgende, deren Verbindungen nicht genauer untersucht sind:

| | | Siedepunkt. |
|---|---|---|
| Hexylen (Capronylen) . . . . . | $C_{12}H_{12}$ | 70° |
| Oenanthylen . . . . . | $C_{14}H_{14}$ | 95° |
| Caprylen . . . . . | $C_{16}H_{16}$ | 125° |
| Ceten . . . . . | $C_{32}H_{32}$ | 275° |
| Ceroten . . . . . | $C_{54}H_{54}$ | — |
| Melen . . . . . | $C_{60}H_{60}$ | 370 bis 380° |

Diese Kohlenwasserstoffe entstehen aus den einatomigen Alkoholen durch Destillation mit Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure.

Hierzu gehört auch das sogenannte Paraffin, mit welchem Namen ein Gemenge verschiedener, der Formel $C_{2n}H_{2n}$ entsprechender fester Kohlenwasserstoffe bezeichnet wird, welche bei der trocknen Destillation bituminöser Schiefer, Braunkohlen, Torf oder Holz entstehen. Auch in der Natur fertig gebildet kommen derartige Kohlenwasserstoffe vor, die als Erdwachs, Ozokerit, Fichtelit u. s. w. unterschieden wurden. Ihr Schmelzpunkt wechselt zwischen 40 bis 65°. Sie sind wenig löslich in kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist und in Aether.

---

## Acetylen: $C_4H_2$.

422. Das Acetylen lässt sich als das Radical eines zweiatomigen Alkohols $\left.\begin{matrix}C_4H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ betrachten, der übrigens bis jetzt nicht genauer bekannt ist.

Es entsteht, wenn organische Körper einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden (z. B. Aether, Alkohol, Aldehyd, Sumpfgas) und findet sich daher (in kleiner Menge) im Leucht-

gas; ferner wenn kräftige Funken eines Inductionsapparates durch Sumpfgas gehen:

$$2\,C_2H_4 = C_4H_2 + 6\,H.$$

Ebenso entsteht es, wenn die schwarze bei Bereitung des Kaliums aus Weinstein und Kohle entstehende Masse mit Wasser zusammengebracht wird. Kohlenstoffcalcium zerfällt mit Wasser in Acetylen und Kalkhydrat.

Die merkwürdigste Bildung ist die, durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff; sie findet statt, wenn der elektrische Flammenbogen aus Kohlenspitzen im Wasserstoffgas erzeugt wird.

Es ist ein farbloses Gas von starkem, widrigem Geruch, von 0,92 specif. Gewicht, nicht coërcibel, in Wasser ziemlich löslich. Es brennt an der Luft mit leuchtender russender Flamme.

Am meisten charakterisirt es die Eigenschaft, von ammoniakalischer Auflösung von Kupferchlorür unter Bildung eines rothen Niederschlags ($C_4HCu_2 + nCu_2O$) aufgenommen zu werden. Dieser explodirt schon beim Erwärmen auf 120°. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird daraus Acetylen frei. Auch mit ammoniakalischem salpetersaurem Silberoxyd giebt es einen in der Wärme explodirenden Niederschlag.

Mit Chlor gemengt, detonirt das Acetylen im zerstreuten Licht unter Abscheidung von Kohle. Unter anderen Umständen vereinigt es sich mit Chlor zu Acetylenchlorid, $C_4H_2Cl_2$, welches eine ölartige Flüssigkeit bildet. Concentrirte Schwefelsäure löst es allmälig auf, unter Bildung von Acetylenschwefelsäure, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet. Durch Kochen dieser Säure mit Wasser erhält man eine heftig reizende Flüssigkeit, die etwas flüchtiger als Wasser ist und wahrscheinlich $C_4H_4O_2$ (Acetylalkohol) ist.

Das Acetylen vereinigt sich mit Wasserstoff im status nascens zu Aethylen, $C_4H_4$; dies geschieht z. B., wenn der rothe Kupferniederschlag mit Zink und Ammoniak zusammengebracht wird.

Acetylen entsteht gleichzeitig mit Bromacetylen, $C_4HBr$, wenn Monobromäthylenbromid, $C_4H_3Br \cdot Br_2$, tropfenweise zu kochender alkoholischer Kalilauge gesetzt wird:

$$C_4H_3Br_3 = C_4HBr + 2\,HBr$$
$$C_4H_3Br_3 = C_4H_2 + HBr + 2\,Br.$$

Letzteres entzündet sich, sobald es an die Luft kommt. Beide werden von ammoniakalischer Kupferoxydullösung unter

Bildung des früher erwähnten rothen Niederschlags aufgenommen:

$$C_4HBr + 3Cu_2O = C_4HCu_2 + BrCu + 3CuO.$$

Beide vereinigen sich direct mit Brom; ersteres bildet $C_4H_2Br_4$ (Bibromäthylenbromid), letzteres $C_4HBr_5$ (Tribromäthylenbromid).

Durch Erwärmen von Monobrompropylen, $C_6H_5Br$, mit Aethyloxydnatron erhält man das dem Acetylen homologe Allylen, $C_6H_4$, als ein stark und unangenehm riechendes Gas, welches mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung einen zeisiggelben Niederschlag bildet.

## Dreiatomige Alkohole.

423. Man kennt jetzt nur eine, aber sehr wichtige, hierher gehörende Verbindung, das Glycerin, dessen Verbindungen in der Natur sehr verbreitet sind. Künstlich wird man viele dreiatomige Alkohole darstellen können, und ohne Zweifel werden auch mehrere, in der Natur fertig gebildete Stoffe zu dieser Classe gerechnet werden müssen. Wir wollen zuerst eine Uebersicht der zahlreichen Verbindungen des Radicals Glyceryl, $C_6H_5$, geben, welche sämmtlich aus dem Glycerin sich darstellen lassen und durch geeignete Behandlung wieder in Glycerin übergehen können.

| | | |
|---|---|---|
| Glycerin (Glycerylalkohol) | $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ oder | $3HO.C_6H_5O_3$ |
| Einfach-essigsaures Glyceryloxyd (Acetin) | $H_2.C_4H_3O_2\left.\right\}O_6$ „ | $2HO.C_4H_3O_3.C_6H_5O_3$ |
| Zweifach-essigsaures Glyceryloxyd (Diacetin) | $H.2C_4H_3O_2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\\end{matrix}\right\}O_6$ „ | $HO.2C_4H_3O_3.C_6H_5O_3$ |
| Dreifach-essigsaures Glyceryloxyd (Triacetin) | $3C_4H_3O_2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\\end{matrix}\right\}O_6$ „ | $3C_4H_3O_3.C_6H_5O_3$ |
| Glyceryltribromid (Tribromhydrin) | $C_6H_5\left.\right\}Br_3$ „ | $C_6H_5.Br_3$ |
| Glyceryloxybibromidhydrat (Bibromhydrin) | $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Br_2\end{matrix}$ „ | $HO.C_6H_5\left.\begin{matrix}O\\Br_2\end{matrix}\right\}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Glycerylbioxybromidhydrat (Bromhydrin) | $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Br\end{matrix}$ | oder | $2\,HO\,.\,C_6H_5\left.\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right\}$ |
| Essigsaures Glycerylbioxychloridhydrat (Acetochlorhydrin) | $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\,.\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Cl\end{matrix}$ | „ | $HO\,.\,C_4H_3O_3\,.\,C_6H_5\left.\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ |
| Essigsaures Glyceryloxybichlorid (Acetobichlorhydrin) | $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}$ | „ | $C_4H_3O_3\,.\,C_6H_5\left.\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ |
| Zweifach-essigsaures Glycerylbioxychlorid (Biacetochlorhydrin) | $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\2\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Cl\end{matrix}$ | „ | $2\,C_4H_3O_3\,.\,C_6H_5\left.\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ |
| Glycerinschwefelsäure | $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\S_2O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_8$ | „ | $3\,HO\,.\,S_2O_6\,.\,C_6H_5O_3$ |
| Glycerinphosphorsäure | $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\PO_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$ | „ | $4\,HO\,.\,PO_5\,.\,C_6H_5O_3$ |

Wir bemerken hierzu, dass nach der typischen Schreibweise, in dem Schema rechts und links der Klammer, stets eine gleiche Anzahl von Aequivalenten enthalten ist (wobei zu berücksichtigen ist, dass das Atom $C_6H_5$ 3 Aeq., $S_2O_4$ 2 Aeq. und $PO_2$ 3 Aeq. bezeichnet); in den nach der anderen Schreibweise dargestellten Formeln ist in den neutralen Verbindungen stets die Anzahl der mit Glyceryl verbundenen Sauerstoffäquivalente gleich der Summe der Aequivalente der Säure und des Wassers. In den sauren Verbindungen des Glycerins hat dieses 1 Aeq. Wasser (oder Wasserstoff) verloren, und von dem noch vorhandenen Wasser (oder Wasserstoff) sind daher 2 Aeq. zu dem Glycerin gehörig und nicht leicht durch Metalloxyde (oder Metalle) vertretbar.

424. Eine zweite Reihe von Verbindungen leitet sich von der vorhergehenden durch Austritt von 1 Mol. Wasser, Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, Essigsäure u. s. w. ab, z. B.:

| | | |
|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Cl\end{matrix} - 2\,HO =$ | $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$ | chlorwasserstoffs. Glycidäther |
| $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix} - HCl =$ | $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$ | „ |
| $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Cl\end{matrix} - C_4H_4O_4 =$ | $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$ | „ |
| $C_6H_5\left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}Cl_3 - HCl =$ | $C_6H_4\,.\,Cl_2$ | zweifach-chlorwasserstoffs. Glycidäther. |

Diese als Glycidverbindungen bezeichneten Körper werden im Allgemeinen aus den Glycerylverbindungen durch Einwirkung von Alkalien erhalten. Sie vereinigen sich wieder beim Erwärmen mit Wasser, Salzsäure oder anderen Säuren damit zu den gewöhnlichen Glycerylverbindungen.

Man kann die Glycidverbindungen von einem zweiatomigen Alkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, ableiten, der für sich nicht dargestellt ist.

In den meisten Glycidverbindungen kann man indessen auch das dreiatomige Glyceryl annehmen, indem man ihre Formeln in folgender Weise schreibt:

chlorwasserstoffsaurer Glycidäther (Epichlorhydrin) $\left.\begin{matrix}C_6\overset{III}{H_5}\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$

Amylglycidäther . . . . . $\left.\begin{matrix}C_6\overset{III}{H_5}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$

Ausserdem kennt man Polyglycerylverbindungen, wie z. B.:

Diglycerylalkohol: $\left.\begin{matrix}2\,C_6H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$ oder $4\,HO.2\,C_6H_5O_3$

Triglycerylalkohol: $\left.\begin{matrix}3\,C_6H_5\\H_5\end{matrix}\right\}O_{14}$ oder $5\,HO.3\,C_6H_5O_3$.

## Glycerin: $C_6H_8O_6$.

425. Das Glycerin ist, in Verbindung mit fetten Säuren und Oelsäuren, in den meisten Fetten enthalten und lässt sich daraus durch Behandlung mit Basen, oder durch überhitzten Wasserdampf abscheiden. Einzelne Fette (z. B. Ricinusöl) werden auch durch Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung, unter Freiwerden von Glycerin und Bildung von neutralem Aether, zerlegt. Aus dem Allyltribromid kann man durch Behandlung mit starken Basen Glycerin darstellen. Es entsteht in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Traubenzuckers. Man gewinnt es am besten, wenn man feinzerriebenes Bleioxyd mit Fetten, z. B. Olivenöl, und etwas Wasser erhitzt, wobei die fetten Säuren mit dem Bleioxyd sich vereinigen und das Glycerin in dem Wasser gelöst bleibt. Die wässerige Lösung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxyd befreit, und das Glycerin durch Eindampfen als ein farbloser, nicht krystallisirender Syrup erhalten. Es besitzt ein specif. Gewicht von 1,27 und schmeckt sehr süss, weshalb man das Glycerin früher Oelsüss nannte. Es ist schon mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig und bei

starkem Erhitzen verflüchtigt sich ein Theil desselben unzersetzt, während der grössere Theil unter Zurücklassung von Kohle eine Zersetzung erleidet. In Berührung mit Hefe zersetzt sich das Glycerin bei 20 bis 30° und liefert dabei eine reichliche Menge von Propionsäure. Mit Kalihydrat erhitzt, wird es, unter Entwickelung von Wasserstoff, in essigsaures und ameisensaures Kali verwandelt:

$$C_6H_8O_6 + 2KO = KO \cdot C_4H_3O_3 + KO \cdot C_2HO_3 + 4H.$$

Beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure geht es unter Verlust von Wasser in Acrol, $C_6H_4O_2$ (176), über. Beim Vermischen von Glycerin mit Jodphosphor, $PJ_2$, findet nach kurzer Zeit eine heftige Einwirkung statt, wobei Propylen (414) gasförmig entweicht und Allyljodür (376) überdestillirt. Das Glycerin verbindet sich mit den Basen zu sehr unbeständigen Verbindungen; es löst Kupferoxyd, Bleioxyd, Kalk, Baryt und Strontian auf. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es in Nitroglycerin, $C_6H_5X_3O_6$, verwandelt, welches nicht in Wasser, aber in Aether löslich ist, und beim Erhitzen oder durch Schlagen heftig explodirt.

426. Bei der Oxydation des Glycerins mit verdünnter Salpetersäure, oder mit Brom und Wasser bei höherer Temperatur, wird es in Glycerinsäure, $C_6H_6O_8$, verwandelt. Die Säure krystallisirt nicht, bildet aber mit 1 Aeq. Metall krystallisirbare, neutral reagirende Salze. Die Glycerinsäure steht zu dem Glycerin in demselben Verhältniss, wie die Glycolsäure zum Aethylenalkohol, oder die Essigsäure zum Weingeist. Obgleich sie nur 1 Aeq. basischen Wasserstoff enthält, muss ihre Formel von dem Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ abgeleitet werden, und lässt sich durch das Schema $\left.\begin{matrix}C_6H_3O_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ darstellen. Das dreiatomige Radical $C_6H_5$ ist bei der Oxydation in $C_6H_3O_2$ übergegangen, welches ebenfalls dreiatomig sein muss.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Glycerinsäure Milchsäure und Oxalsäure.

427. Das Glycerin vereinigt sich mit den Säuren zu gepaarten Säuren, sowie zu neutralen Verbindungen, welche man Glyceride nennt. In den mit Glycerin gepaarten Säuren ist 1 Aeq. Glycerin mit 2 oder 3 Aeq. Säure unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser verbunden. In den neutralen Verbindungen der einbasischen Säuren mit Glycerin (Glyceride) kommen folgende Verhältnisse vor:

1 Mol. Glycerin + 1 Aeq. Säure — 2 Aeq. Wasser (z. B. Acetin);
1 „ „ + 2 „ „ — 4 „ „ (z. B. Diacetin);
1 „ „ + 3 „ „ — 6 „ „ (z. B. Triacetin).

Mit den Wasserstoffsäuren hat man noch ferner die Verbindung:

1 Mol. Glycerin + 1 Aeq. Säure — 4 Aeq. Wasser (z. B. Epichlorhydrin, einfach-salzsaurer Glycidäther).

Diese Verbindungen lassen sich durch Erhitzen des Glycerins mit den betreffenden Säuren direct darstellen, finden sich aber auch in der Natur. Man neutralisirt nach längerem Erwärmen die noch unverbundene Säure mit einer Base, und setzt hierauf Aether zu, der nur die neutrale Glycerinverbindung löst, und sie beim Verdunsten im reinen Zustande hinterlässt.

Wir beschreiben zuerst die sauren Verbindungen des Glycerins.

Glycerin-Schwefelsäure:

$$HO \,.\, S_2O_6 \,.\, 2HO \,.\, C_6H_5O_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_6 \\ S_2 \\ \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_2 \\ H_5 \\ O_4 \\ H \end{matrix} \Big\} O_8.$$

428. Diese gepaarte Säure bildet sich beim Mischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt die saure Flüssigkeit mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kalk. Der glycerinschwefelsaure Kalk:

$$CaO \,.\, S_2O_6 \,.\, 2HO \,.\, C_6H_5O_3,$$

bleibt gelöst, und wird durch Abdampfen in Krystallen erhalten. Die Säure kann man aus dem Kalksalz durch Oxalsäure abscheiden, wobei sie in dem Wasser gelöst bleibt, beim Verdunsten aber leicht in Glycerin und Schwefelsäure zerfällt. Sie reagirt stark sauer und fällt die Barytsalze nicht.

Glycerin-Phosphorsäure:

$$2HO \,.\, PO_5 \,.\, 2HO \,.\, C_6H_5O_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_6 \\ P \\ \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_2 \\ H_5 \\ O_2 \\ H_2 \end{matrix} \Big\} O_{10}.$$

429. Die Glycerin-Phosphorsäure kommt in eigenthümlicher Verbindungsweise mit fetten Säuren (Lecithin genannt) in dem Eigelb, dem Gehirn und der Galle vor. Man erhält sie auch, wenn man Glycerin mit gepulverter glasiger Phos-

phorsäure versetzt. Es findet hierbei eine bedeutende Wärmeentwickelung statt, die man durch Abkühlen mässigt, worauf man mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt.

Der glycerinphosphorsaure Baryt, $2BaO.PO_5.2HO.C_6H_5O_3$, bleibt in dem Wasser gelöst und wird nach dem Einengen durch Zusatz von Alkohol, worin er unlöslich ist, ausgefällt. Zersetzt man das Barytsalz genau durch verdünnte Schwefelsäure, so wird der Baryt abgeschieden, und die in Lösung bleibende Glycerin-Phosphorsäure lässt sich durch vorsichtiges Verdunsten im leeren Raume als eine syrupdicke Flüssigkeit von stark saurem Geschmack erhalten. Schon in gelinder Wärme zerfällt sie in Glycerin und freie Phosphorsäure. Mit 2 Aeq. Basis bildet sie neutrale, in Wasser lösliche Salze. Das Kalksalz ist dadurch ausgezeichnet, dass es aus der kalt gesättigten Lösung beim Kochen in perlglänzenden Blättchen gefällt wird, weil es in der Wärme viel weniger löslich ist als in der Kälte.

In dem Lecithin ist ohne Zweifel ein Theil des Wasserstoffs der Glycerinphosphorsäure durch die Radicale von Stearinsäure, Margarinsäure oder Oelsäure vertreten. Es zerlegt sich beim Kochen mit Barytwasser in unlösliche Barytsalze der fetten Säuren und löslichen glycerinphosphorsauren Baryt.

### Neutrale Glycerinverbindungen (Glyceride).

430. Chlorhydrin (einfach salzsaurer Glycerinäther), $C_6H_7ClO_4 = C_6H_8O_6 + HCl - 2HO$, erhält man bei längerem Erhitzen des mit Chlorwasserstoffsäure gesättigten Glycerins im Wasserbade, Neutralisation mit kohlensaurem Kali und Ausziehen mit Aether. Beim Verdunsten hinterbleibt es als neutrale Flüssigkeit, die bei 227° siedet und mit Wasser sich mischen lässt.

Das Chlorhydrin verwandelt sich beim Zusammenkommen mit Wasser und Natriumamalgam in Propylenalkohol:

$$C_6H_7ClO_4 + H_2 = C_6H_8O_4 + HCl.$$

Dichlorhydrin (zweifach salzsaurer Glycerinäther), $C_6H_8Cl_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2HCl - 4HO$. Wenn eine Lösung von Glycerin in rauchender Salzsäure längere Zeit auf 100° erhitzt wird, so entsteht diese Verbindung. Es ist ferner das Hauptproduct der Einwirkung von Phosphorchlorid ($PCl_3$ oder $PCl_5$) auf Glycerin. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 178° siedet. Specif. Gewicht 1,37.

Dem Dichlorhydrin wird durch Kalilauge HCl entzogen,

wodurch es in einfach-chlorwasserstoffsäuren Glycidäther (439) übergeht.

Trichlorhydrin, $C_6H_5Cl_3$. Bei der Behandlung von Dichlorhydrin mit Phosphorchlorid bildet sich Trichlorhydrin. Es ist eine bei 155° siedende Flüssigkeit.

Das Trichlorhydrin geht durch Behandlung mit Kalihydrat in zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther über.

Bromhydrin, $C_6H_7BrO_4$, Dibromhydrin, $C_6H_6Br_2O_2$, und Tribromhydrin, $C_6H_5Br_3$.

431. Sie bilden sich bei der Behandlung von Glycerin mit Dreifach- oder Fünffach-Bromphosphor.

Das Bromhydrin ist eine neutrale, ölartige, unzersetzt flüchtige Flüssigkeit.

Das Dibromhydrin, welches bei der Zersetzung in reichlichster Menge auftritt, ist eine neutrale, ätherisch riechende Flüssigkeit von 2,11 specif. Gewicht, die bei 219° siedet.

Das Tribromhydrin erhält man besonders leicht bei der Einwirkung von Fünffach-Bromphosphor auf die vorhergehende Verbindung als eine schwere, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, die bei 175 bis 180° siedet und von Wasser langsam, rasch von feuchtem Silberoxyd unter Bildung von Glycerin zersetzt wird.

Durch Behandlung von Allyljodür (376) mit Brom erhält man eine mit dem Tribromhydrin isomere Flüssigkeit, Isotribromhydrin oder Allyltribromid genannt, welche bei 217° siedet, bei 0° krystallinisch erstarrt und mit essigsaurem Silberoxyd sich in Triacetin umsetzt. Aus letzterem kann man durch Einwirkung von Alkalien Glycerin darstellen, welches somit aus Allylverbindungen entstanden ist.

432. Acetin (Monacetin), $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 - 2HO$, erhält man bei längerem Erhitzen einer Mischung von Glycerin und Essigsäurehydrat auf 100° als eine mit wenig Wasser mischbare Flüssigkeit, welche auf Zusatz von mehr Wasser sich trübt. In Aether ist es löslich.

Diacetin, $C_{14}H_{12}O_{10} = C_6H_8O_6 + 2C_4H_4O_4 - 4HO$, entsteht bei längerem Erhitzen von Essigsäurehydrat mit Glycerin auf 200°. Es ist eine bei — 40° gestehende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser sich mischen lässt und in Aether löslich ist.

Triacetin, $C_{18}H_{14}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3C_4H_4O_4 - 6HO$,

bildet sich beim Erhitzen von Diacetin mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäurehydrat auf 250°. Es ist eine in Wasser unlösliche, flüchtige Flüssigkeit von 1,174 specif. Gewicht. Acetochlorhydrin, $C_6H_5(C_4H_3O_2)HO_4Cl$, Acetobichlorhydrin, $C_6H_5(C_4H_3O_2)O_2Cl_2$, und Biacetochlorhydrin, $C_6H_5(C_4H_3O_2)_2O_4Cl$, entstehen beim Vermischen von Glycerin mit Acetylchlorid und Destillation der Mischung. Es sind neutrale, ätherartig riechende Flüssigkeiten; ersteres siedet bei 205°, die zweite Verbindung bei 250°, die letzte bei etwa 245°.

433. Benzoycin, $C_6H_5(C_{14}H_5O_2)H_2O_6$, und Tribenzoycin, $C_6H_5(C_{14}H_5O_2)_3O_6$, hat man durch Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Glycerin auf 100 bis 150° erhalten. Ersteres ist eine ölartige, zähe Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; letzteres krystallisirt in glänzenden, fettig anzufühlenden Nadeln. Dieselben Verbindungen entstehen auch, wenn das Gemenge von Benzoësäure und Glycerin mit Salzsäure gesättigt und hierauf im Wasserbade auf 100° erhitzt wird. Gleichzeitig entsteht hierbei aber auch Benzochlorhydrin, $C_6H_5Cl(C_{14}H_5O_2)HO_4$, ein neutrales, bei — 40° fest werdendes Oel.

434. Auch die Buttersäure bildet entsprechende Glyceride, nämlich:

Monobutyrin, $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_8O_6 + C_8H_8O_4 - 2HO$
Dibutyrin, $C_{22}H_{20}O_{10} = C_6H_8O_6 + 2C_8H_8O_4 - 4HO$
Tributyrin, $C_{30}H_{26}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3C_8H_8O_4 - 6HO$

Es sind neutrale, ölartige Flüssigkeiten. Diese Verbindungen entstehen beim Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin auf 200 bis 240°, leichter noch bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure. Das Tributyrin findet sich in der Kuhbutter.

435. Monomargarin (Monopalmitin), $C_{38}H_{38}O_8 = C_6H_8O_6 + C_{32}H_{32}O_4 - 2HO$; Schmelzpunkt 58°.

Dimargarin (Dipalmitin), $C_{70}H_{68}O_{10} = C_6H_8O_6 + 2C_{32}H_{32}O_4 - 4HO$; Schmelzpunkt 59°.

Trimargarin (Tripalmitin), $C_{102}H_{98}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3C_{32}H_{32}O_4 - 6HO$; Schmelzpunkt 63°.

Diese drei Glyceride erhält man beim Erhitzen von Margarinsäure (Palmitinsäure) mit Glycerin, und je nach dem Verhältnisse von Säure und Glycerin, sowie dem angewendeten Wärmegrad (100 bis 270°) und der Zeitdauer, entweder die eine oder die andere.

Es sind neutrale, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe,

welche beim Kochen mit Alkalien oder Bleioxyd und Wasser verseift werden, wobei Glycerin frei wird.

Das Trimargarin (Margarin) findet sich in der Natur sehr verbreitet in der Mehrzahl der Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Man stellt es am besten aus dem Olivenöl dar, indem man dieses auf 0° erkaltet, und das in fester Form sich abscheidende Margarin durch Auspressen von dem flüssigen Oleïn trennt. Die abgepresste Masse wird hierauf einer höheren Temperatur ausgesetzt und wieder durch Pressen von dem flüssigen Antheil befreit, womit man fortfährt, bis der Pressrückstand bei 36° schmilzt. Man krystallisirt zuletzt aus einem Gemenge von Alkohol und Aether um, wobei die letzten Antheile von Oleïn gelöst bleiben. Das Margarin krystallisirt aus Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die in kaltem Alkohol schwer, leicht in heissem, am leichtesten in Aether löslich sind. Es hat drei Schmelzpunkte bei 46, 62 und 63°.

436. Monostearin, $C_{42}H_{42}O_8 = C_6H_8O_6 + C_{36}H_{36}O_4 - 2HO$,

Distearin, $C_{78}H_{76}O_{10} = C_6H_8O_6 + 2C_{36}H_{36}O_4 - 4HO$,

Tristearin, $C_{114}H_{110}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3C_{36}H_{36}O_4 - 6HO$,

erhält man beim Erhitzen wechselnder Mengen von Stearin und Glycerin auf 100 bis 270° als neutrale, krystallisirbare fettartige Körper.

Das Tristearin ist ein sehr häufiger Bestandtheil der Fette des Thierreichs und des Pflanzenreichs; man nennt es gewöhnlich Stearin. Das Stearin lässt sich aus dem Rindstalg durch Behandlung mit Aether darstellen. Zuerst behandelt man den Talg mit kaltem Aether, welcher vorzugsweise Margarin und Oleïn auflöst und das Stearin grösstentheils zurücklässt, welches zuletzt wiederholt in kochendem Aether gelöst wird, woraus es beim Abkühlen in Krystallen anschiesst. So dargestellt, bildet das Stearin farblose, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 63° schmelzen und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Es ist in Alkohol und in Aether in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme wird es aber namentlich von Aether in reichlicher Menge gelöst. Mit Kalilauge behandelt, liefert es stearinsaures Kali und Glycerin.

Erhitzt man Stearin 4 oder mehr Grade über seinen Schmelzpunkt (63°), so erstarrt es beim Erkalten erst bei etwa 51°. Das hierbei festgewordene Stearin schmilzt schon beim Erhitzen auf 53°, erlangt aber beim Erstarren wieder den ur-

sprünglichen Schmelzpunkt 63°. Hat man das bei 63° geschmolzene Stearin nicht höher als höchstens bis 65° erhitzt, so erstarrt es schon bei 61°. Nachdem es fest geworden ist, muss man es bis 66° erhitzen, um es zu schmelzen. Das Stearin zeigt daher drei Modificationen mit den Schmelzpunkten 53, 63 und 66° (ähnlich wie das Margarin).

437. Auch die Oelsäure bildet drei Glyceride:

Monoleïn, $C_{42}H_{40}O_8 = C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$
Dioleïn, $C_{78}H_{72}O_{10} = 2C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$
Trioleïn, $C_{114}H_{104}O_{12} = 3C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$

Sie lassen sich künstlich darstellen durch Erhitzen von Oelsäure und Glycerin auf 100°; durch Behandlung mit Bleioxyd und Wasser werden sie bei 100° nur langsam zerlegt.

Das Trioleïn, gewöhnlich Oleïn genannt, bildet den flüssigen Theil der nicht trocknenden Oele des Thier- und Pflanzenreichs. Man gewinnt es durch Erkalten der Oele auf 0°, Abpressen und Auflösen des flüssigen Theils in Alkohol. Erkaltet man den Alkohol auf 0°, so scheidet sich alles Margarin, welches sich gelöst hatte, ab, worauf man durch Zusatz von Wasser das Oleïn ausfällt. Das Oleïn ist ein farbloses Oel, welches erst unter — 5° in Krystallnadeln erstarrt. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich, mischt sich aber mit Aether in jedem Verhältniss. An der Luft wird es allmälig gelb und ranzig, indem die Oelsäure eine Zersetzung erleidet. Bei der Behandlung mit Alkalien liefert es ölsaures Alkali und Glycerin. Durch Behandlung mit salpetriger Säure wird das Oleïn fest, indem es in das isomere Elaïdin übergeht. Dieses schmilzt bei 36° und liefert, mit Kali verseift, Elaïdinsäure und Glycerin. Die in den trocknenden Oelen enthaltene, dem Oleïn ähnliche Verbindung hat man Olanin genannt, doch sind ihre Eigenschaften wenig erforscht. Das Olanin wird durch salpetrige Säure nicht fest.

438. Aethylhydrin, $H_2 . \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_6$, entsteht bei der Einwirkung von Chlorhydrin auf Aethyloxyd-Natron:

$$C_6H_7ClO_4 + C_4H_5NaO_2 = C_{10}H_{12}O_6 + NaCl,$$

als eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 230° siedet.

Diäthylhydrin, $H . 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_6$, bildet sich bei der Behandlung von Dichlorhydrin mit Aethyloxyd-Natron:

$$C_6H_6Cl_2O_2 + 2C_4H_5NaO_2 = C_{14}H_{16}O_6.$$

Es ist eine in Wasser etwas lösliche, bei 191° siedende Flüssig-

keit von 0,92 specif. Gewicht, die einen ätherartigen, an Pfeffer erinnernden Geruch hat.

Triäthylhydrin, $3\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}O_6$, entsteht, wenn die vorhergehende Verbindung erst mit Natrium, dann mit Aethyljodür behandelt wird. Es ist eine bei 185° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

## Glycidätherarten.

439. Chlorwasserstoffsaurer Glycidäther (Epichlorhydrin), $C_6H_5ClO_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$. Er entsteht bei längerem Erhitzen einer Lösung von Dichlorhydrin in rauchender Salzsäure (?), leichter aber aus demselben Körper bei der Einwirkung wässeriger Alkalien:

$$C_6H_6Cl_2O_2 - HCl = C_6H_5ClO_2.$$

Er ist eine leicht bewegliche, bei 119° siedende Flüssigkeit von 1,194 specif. Gewicht bei 11°, die chloroformartig riecht und brennend süss schmeckt. In Wasser ist er unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Durch rauchende Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure wird er, von letzteren unter starker Wärmeentwickelung, in Glycerylverbindungen verwandelt, z. B.:

$C_6H_5ClO_2 + HBr = C_6H_6ClBrO_2$ Chlorbromhydrin.

Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 100° vereinigt sich diese mit dem chlorwasserstoffsauren Glycidäther zu Acetochlorhydrin, $C_6H_5(C_4H_3O_2)ClO_4$; mit Wasser längere Zeit erwärmt entsteht Chlorhydrin, $C_6H_7ClO_4$.

Zweifach-chlorwasserstoffsaurer Glycidäther, $C_6H_4Cl_2$, entsteht aus Trichlorhydrin, $C_6H_5Cl_3$, durch Behandlung mit Kalihydrat, wobei unter Wärmeentwickelung die Entziehung von 1 Aeq. Chlorwasserstoff erfolgt. Die Verbindung ist eine leicht bewegliche, ätherartig riechende, bei 102° siedende Flüssigkeit von 1,21 specif Gewicht bei 20°. In Wasser ist sie unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar.

Er vereinigt sich beim Vermischen mit Brom unter Wärmeentwickelung und bildet damit eine bei 221° siedende Flüssigkeit von 2,10 specif. Gewicht, deren Zusammensetzung die Formel $C_6H_4Cl_2Br_2$ ausdrückt.

Durch Erwärmen von chlorwasserstoffsaurem Glycidäther mit Amylalkohol auf 220° erhält man das bei 235° siedende

Amylchlorhydrin: $\left.\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ H\ .\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\} O_4$. Wird dieses mit concentrirter Kalilauge destillirt, so geht Amylglycidäther, $\left.\begin{matrix} C_6\ H_4 \\ H\ .\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\} O_4$, als leicht bewegliche, bei 188° siedende Flüssigkeit von 0,90 specif. Gewicht über, die aromatisch, reifen Quitten ähnlich riecht und in Wasser unlöslich ist. Sie vereinigt sich beim Schütteln mit Salzsäure damit zu Amylchlorhydrin.

### Schwefelhaltige Glycerylverbindungen.

440. Sulfhydrin (Glycerinmonosulfhydrat) $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3\end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ S_2\end{matrix}$. Es entsteht bei der Einwirkung von Chlorhydrin auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (in alkoholischer Lösung) und scheidet sich beim Verdampfen auf Zusatz von Salzsäure als eine farblose, zähe Flüssigkeit von 1,295 specif. Gewicht bei 14,4° ab. Es riecht in der Wärme sehr unangenehm. In Weingeist, selbst verdünntem, ist es leicht löslich, wenig in Wasser, nicht in Aether. Mit den Metallsalzen bildet es meistens in Wasser unlösliche Niederschläge, die 1 Aeq. Metall enthalten. Es zersetzt sich in der Wärme.

Disulfhydrin (Glycerindisulfhydrat) $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3\end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ S_4\end{matrix}$. Es bildet sich durch Behandlung von Dichlorhydrin mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, wie die vorhergehende Verbindung.

Es ist eine farblose, sehr zähe Flüssigkeit von 1,342 specif. Gewicht bei 14,4°, die leicht in reinem, wenig in wasserhaltigem, Weingeist, nicht in Wasser oder Aether löslich ist.

Mit den Lösungen der schweren Metalle giebt die weingeistige Lösung von Disulfhydrin amorphe Niederschläge, welche 2 Aeq. Metall enthalten.

Trisulfhydrin (Glycerintrisulfhydrat), $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3\end{matrix}\right\} S_6$. Es wird aus Trichlorhydrin in analoger Weise wie die vorhergehenden Verbindungen erhalten und ist eine farblose Flüssigkeit von 1,391 specif. Gewicht bei 14,4°, etwas dünnflüssiger als Glycerin, von unangenehm ätherartigem Geruch. Es löst sich in absolutem Alkohol, nicht in Wasser oder Aether. Es ist nicht flüchtig.

Durch Oxydation mit Salpetersäure werden alle drei Schwefelverbindungen in schwefelhaltige Säuren übergeführt, aber

nur bei dem Sulfhydrin ist die Verwandlung einfach, indem daraus glycerinmonoschweflige Säure, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\S_2O_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_8$, entsteht, welche 1 Aeq. durch Metalle leicht vertretbaren Wasserstoff enthält. Alle diese Metallsalze sind in Wasser löslich.

## Polyglycerylalkohole.

441. Sie enthalten im Molekül mehrere Atome Glyceryl und entsprechen den Polyäthylenalkoholen. Man hat sie durch Behandlung von Glycerin mit Chlorhydrin (einfach salzsaurem Glyceryloxyd) in höherer Temperatur erhalten. Sie entstehen auch beim Erhitzen des Glycerins für sich bis zu anfangender Zersetzung. Theilt man eine gewisse Menge von Glycerin in zwei gleiche Theile, sättigt den einen mit Chlorwasserstoffsäure, setzt hierauf die andere Hälfte zu, erhitzt längere Zeit auf 130° und destillirt hierauf im luftverdünnten Raume bei etwa 10$^{mm}$ Quecksilberdruck, so geht zwischen 220 und 230° Diglycerylalkohol, $\left.\begin{matrix}2\,C_6H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$, als sehr dicke Flüssigkeit über, die mit Alkohol mischbar, in kaltem Wasser wenig, in Aether unlöslich ist. Seine Bildung erklärt sich durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\,Cl = \left.\begin{matrix}2\,C_6H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10} + HCl.$$

Bei demselben Druck geht zwischen 275 bis 280° der Triglycerylalkohol, $\left.\begin{matrix}3\,C_6H_5\\H_5\end{matrix}\right\}O_{14}$, über, welcher in seinen Eigenschaften dem Diglycerylalkohol gleicht und durch Vereinigung von drei Molekülen Glycerin unter Austritt von 4 HO entstanden ist.

## Natürliche Fette.

442. Die in der Natur vorkommenden Fette und fetten Oele sind stets Gemenge von Glyceriden (dem Tristearin, Trimargarin, Trioleïn entsprechend zusammengesetzten Verbindungen) der fetten Säuren und Oelsäuren. Es ist wahrscheinlich, dass in den Fetten auch Glyceride vorkommen, welche gleichzeitig verschiedene fette Säuren enthalten, z. B. ein Disteamargarin,

$$C_6H_8O_6 + 2\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{32}H_{32}O_4 - 6\,HO = C_{110}H_{106}O_{12}$$

im Hammelstalg. Sie sind sehr verbreitet, sowohl in dem Pflanzenreich, als in dem Thierreich, in ersterem besonders in dem Samen angehäuft, in letzterem namentlich in dem Zellgewebe abgelagert. Meistens ist das Fett in eigenen Zellen eingeschlossen, und wird daher am besten gewonnen, indem man die Zellen zerstört, entweder durch Zerreiben, wie bei den meisten Pflanzensamen, oder indem man die Zellwände auflöst, was am zweckmässigsten bei dem thierischen Fett durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge oder Schwefelsäure in der Wärme geschieht. Um das Fett aus solchen Stoffen darzustellen, in denen es nur in geringer Menge vorhanden ist, löst man es am besten durch Behandlung mit Aether auf, der es bei dem Verdunsten unverändert hinterlässt. Die Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssige, theils feste Körper. Erstere nennt man fette Oele, letztere Talgarten, oder wenn sie sehr weich sind, Schmalz- oder Butterarten. In Wasser sind sie sämmtlich unlöslich, in Weingeist meistens schwer löslich, leicht löslich in Aether, ätherischen Oelen und Holzgeist. Sie sind alle specifisch leichter als Wasser und schwimmen daher darauf. Auf Papier verursachen sie Flecken und machen es durchscheinend; die Flecken verschwinden selbst bei dem Erwärmen nicht. Sie lösen Schwefel, Phosphor und andere in Wasser unlösliche Körper auf. Bei dem Erhitzen verflüchtigen sie sich meist unter Zersetzung, indem sie über 300° zu sieden scheinen.

An der Luft nehmen die Fette allmälig Sauerstoff auf, wodurch sie eine wesentliche Veränderung erleiden. Einige überziehen sich hierbei mit einer Haut und trocknen zuletzt zu einer durchsichtigen Masse ein. Man nennt diese trocknende Oele. Andere werden dagegen an der Luft zähe und dick und erhalten einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und Geschmack. Letztere Veränderung findet hauptsächlich bei Gegenwart von Eiweiss, Schleim oder überhaupt fäulnissfähiger Stoffe statt, und sie ist eine wahre Gährung, bei welcher unter anderen Producten fette Säuren entstehen. Die Oxydation der trocknenden Oele wird dagegen durch die Gegenwart von Eiweiss oder Schleim verzögert, und sie trocknen um so rascher, je vollständiger man diese Stoffe daraus entfernt. Die fetten Oele erleiden, wie erwähnt, durch Behandlung mit Alkalien eine Zersetzung in Glycerin und eine oder mehrere fette Säuren und Oelsäuren. Die Verschiedenheit der zahllosen Menge von Fetten des Thier- und Pflanzenreichs beruht theils auf einer

Verschiedenheit der darin enthaltenen fetten Säuren und Oelsäuren, theils auf dem verschiedenen Verhältniss, in welchen dieselben fetten Säuren und Oelsäuren in dem Fette vermischt sind. Bei der Zersetzung der Fette in Glycerin und fette Säuren wird stets eine gewisse Menge von Wasser aufgenommen, so dass die Summe der Fettsäuren und des Glycerins stets mehr beträgt, als die angewandte Fettmenge.

Durch concentrirte Schwefelsäure, welche sich mit den Fetten bei gewöhnlicher Temperatur mischen lässt, werden dieselben unter Bildung von Glycerinschwefelsäure zersetzt, und im Falle ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, vereinigt sich diese auch mit den abgeschiedenen fetten Säuren zu Doppelsäuren, welche aber bei der Behandlung mit kochendem Wasser in freie Schwefelsäure und den fetten Säuren isomere Säuren zersetzt werden. Auf dieses Verhalten der Fette zu Schwefelsäure stützt sich die Reinigung derselben von Eiweiss und Schleim, womit die unmittelbar durch Pressen erhaltenen Oele stets vermengt sind, und welche bei dem Verbrennen des Oels im Dochte verkohlt zurückbleiben und denselben verstopfen. Man schüttelt die Oele mit einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure, wodurch die Beimengungen coagulirt werden, und zugleich etwas Glycerinschwefelsäure entsteht, die man durch Waschen mit Wasser oder Einleiten von Wasserdampf von dem Oel trennt. Sollte hierbei ein Theil der Schwefelsäure, von der man übrigens nur zwei bis drei Procente zusetzt, mit den fetten Säuren sich vereinigt haben, so wird die Doppelsäure durch den Wasserdampf zersetzt und die Schwefelsäure in dem Wasser gelöst.

Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure wirken auf die Fette heftig ein. Erstere drei Elemente bilden hierbei Substitutionsproducte, die man nicht näher kennt, die Salpetersäure aber liefert dieselben Producte, welche die fetten Säuren und das Glycerin für sich geben würden.

### Fette nicht trocknende Oele.

443. Olivenöl oder Baumöl wird aus den fast reifen Früchten des Olivenbaumes durch Auspressen gewonnen und ist gewöhnlich ein blassgelbes, zuweilen auch farbloses Oel von feinem Geruch und Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 0,91; es besteht vorzugsweise aus Margarin und Oleïn, welches er-

stere sich schon einige Grade über Null in Krystallen abscheidet, wodurch das Oel fest wird.

Mandelöl. Es wird sowohl aus den süssen, als auch den bitteren Mandeln durch Pressen gewonnen und ist hellgelb, dünnflüssig von 0,92 specif. Gewicht. Es enthält fast nur Oleïn und wenig Margarin. Es wird leicht ranzig und löst sich in Alkohol ziemlich leicht auf.

Palmöl wird aus den grünen Schalen von *Elaïs Guianensis* gewonnen und kommt als ein gelbes, bei 27° schmelzendes Fett in dem Handel vor. Es besteht vorzugsweise aus Margarin und Oleïn; es wird leicht ranzig und schmilzt dann schwieriger; es lässt sich durch Erhitzen bei Zutritt von Luft, bis es fast anfängt zersetzt zu werden, entfärben. Es wird viel zur Darstellung von Seifen, sogenannten Stearinlichtern, und als Schmiere für Maschinen angewendet.

Rindstalg wird durch Auslassen des Fettes von Rindvieh gewonnen. Er schmilzt bei 37° und enthält sowohl Stearin als auch Margarin und Oleïn.

## Trocknende Oele.

444. Leinöl. Die Leinsamen liefern durch Auspressen etwa 20 Proc. dieses Oels, welches ziemlich dickflüssig ist und selbst in starker Kälte nicht fest wird. Es enthält neben Olanin nur wenig Margarin. Man wendet es vorzugsweise zu den Firnissen an, wobei man es entweder erhitzt, bis es anfängt sich zu zersetzen, oder auch mit Bleiglätte und einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd längere Zeit unter wiederholtem Umschütteln stehen lässt. Zu der Buchdruckerschwärze erhitzt man das Leinöl, bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hierauf an und lässt es fortbrennen, bis es eine dickzähe Consistenz angenommen hat.

Mohnöl wird durch Auspressen der Mohnsamen als ein blassgelbes, dünnes Oel erhalten, das bei — 18° fest wird. Aehnlich trocknende Oele sind das Hanföl, Nussöl und das Ricinusöl, welches letztere bei dem Verseifen eigenthümliche fette Säuren und Ricinölsäure (184) liefert. Es unterscheidet sich auch von den anderen Oelen dadurch, dass es sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischen lässt. Das Ricinusöl wird als ein Abführungsmittel häufig angewendet. Bei der trocknen Destillation liefert es, wie früher erwähnt, Oenanthal und bei der Oxydation mit Salpetersäure Oenanthylsäure.

Bei dem Erhitzen mit Kalihydrat liefert es Capryl-Alkohol und Brenzölsäure (oder Methyl-Oenanthol).

---

## Metallverbindungen der Alkoholradicale.

445. Die Alkoholradicale vereinigen sich mit den Metallen und einigen den Metallen nahestehenden Metalloïden (Arsen und Tellur), häufig in mehreren Verhältnissen, zu innigen Verbindungen, in welchen die Metalle nicht mehr die Reactionen wie in ihren Salzen zeigen. Diejenigen Metalle, welche in mehreren Verhältnissen sich mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Sauerstoff verbinden, geben auch mehrere Verbindungen mit Alkoholradicalen; vergleicht man die Zusammensetzung der letzteren mit den ersteren, z. B. den Chlor- oder Sauerstoffverbindungen der Metalle, so bemerkt man, dass das Chlor oder der Sauerstoff darin durch eine äquivalente Menge von Alkoholradicalen vertreten ist. Wir wollen dies näher an einem Beispiel nachweisen.

Das Arsen vereinigt sich in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff, und man kann in diesen den Sauerstoff ganz oder theilweise durch organische Radicale, sowie durch Chlor, Brom, Jod, . . . . vertreten:

| | | Verhältniss |
|---|---|---|
| $As(C_2H_3)\ Cl_2$ | Arsenmonomethylbichlorid | As : 3 O |
| $As(C_2H_3)_2\ Cl$ | Arsenbimethylchlorid | |
| $As(C_2H_3)_3$ | Arsentrimetyl | |
| $As(C_2H_3)\ Cl_4$ | Arsenmonomethyltetrachlorid | As : 5 O |
| $As(C_2H_3)_2\ Cl_3$ | Arsenbimethyltrichlorid | |
| $As(C_2H_3)_3\ Cl_2$ | Arsentrimethylbichlorid | |
| $As(C_2H_3)_4\ Cl$ | Arsentetramethylchlorid | |

Ausserdem giebt es noch eine Verbindung, $As(C_2H_3)_2$, oder richtiger $As_2(C_2H_3)_4$, welche dem Zweifach-Schwefelarsen, $AsS_2$ (richtiger vielleicht $As_2S_4$), entspricht. Es ist möglich, dass man die einzige in dieser Reihe fehlende Verbindung, $As(C_2H_3)_5$, noch darzustellen lernen wird.

Auf 1 At. Arsen beträgt die Summe der Atome des Alkoholradicals und des Chlors zusammengenommen in der ersten Gruppe 3, in der zweiten Gruppe 5.

In ähnlicher Weise verhält es sich bei den übrigen hier zu betrachtenden Verbindungen.

Das Chlor, welches in diesen Verbindungen enthalten ist, lässt sich leicht durch doppelte Zersetzung in Lösungen gegen Brom, Jod, Sauerstoff oder Schwefel auswechseln, während das Metall mit dem Alkoholradical inniger verbunden ist, und nicht leicht abgeschieden wird.

Man kann also in diesen Verbindungen gepaarte Radicale annehmen, von welchen wir in den Arsenmethylverbindungen vier anzunehmen hätten; nämlich:

Arsenmonomethyl . . . . . $As(C_2H_3)$
Arsenbimethyl . . . . . $As(C_2H_3)_2$
Arsentrimethyl . . . . . $As(C_2H_3)_3$
Arsentetramethyl . . . . . $As(C_2H_3)_4$

Von diesen Radicalen ist doch nur das Arsenbimethyl und Arsentrimethyl dargestellt worden, und die zwei anderen können voraussichtlich überhaupt nicht im freien Zustand existiren, insofern keine entsprechend zusammengesetzten unorganischen Arsenverbindungen bestehen.

Die für sich darstellbaren Radicale zeichnen sich durch grosse Affinität zu den Metalloïden aus; sie vereinigen sich direct, bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, unter lebhafter Wärmeentwickelung, die bis zur Entzündung sich steigern kann.

Als allgemeine Entstehungsweise dieser Verbindungen lässt sich die Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Metalle, oder am besten auf Legirungen der Metalle mit Kalium und Natrium anführen, welche durch Wärme oder Licht sehr erleichtert wird.

Antimonkalium und Aethyljodür verwandeln sich in Antimontriäthyl, $3(C_4H_5)Sb$, und Jodkalium, nach der Gleichung:

$$3C_4H_5J + SbK_3 = (C_4H_5)_3Sb + 3KJ.$$

Methyljodür und Zink bilden beim Erhitzen (besonders bei Gegenwart von Aether) Zinkmethyl und Jodzink:

$$C_2H_3J + 2Zn = C_2H_3 . Zn + ZnJ.$$

Quecksilber verwandelt das Jodmethyl im directen Sonnenlicht in Quecksilbermethyljodür:

$$C_2H_3J + 2Hg = C_2H_3Hg_2 . J.$$

In letzterem Falle entsteht daher nicht das freie Radical, sondern die Jodverbindung desselben.

Sehr leicht erfolgt die Bildung dieser Verbindungen beim Zusammenbringen von Zinkäthyl (oder anderen Verbindungen des Zinks mit Alkoholradicalen) mit Chlor- oder Jodverbindun-

gen der Metalle; Zinkäthyl, $ZnC_4H_5$, und Quecksilberchlorid geben hierbei entweder:

$Hg_2Cl_2 + 2Zn(C_4H_5) = 2ZnCl + Hg_2(C_4H_5)_2$ Quecksilberbiäthyl,

oder

$Hg_2Cl_2 + Zn(C_4H_5) = ZnCl + Hg_2(C_4H_5)Cl$ Quecksilberäthylchlorid.

## Zinkmethyl, Zinkäthyl und Zinkamyl.

446. Bei der Zerlegung der Jodüre der Alkoholradicale, durch Erhitzen mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren, bildet sich, neben den freien Radicalen, stets eine gewisse Menge einer flüchtigen Zinkverbindung der Alkoholradicale. In reichlicherer Menge erhält man dieselben, wenn man die Jodüre der Alkoholradicale mit wasserfreiem Aether mischt und diese Mischung mit Zink in verschlossenen Gefässen auf 130 bis 150° erhitzt.

Oeffnet man nach dem Erkalten den Apparat, destillirt die freien Radicale und den Aether durch gelindes Erwärmen ab und erwärmt zuletzt stärker in einem Strome trockner Kohlensäure, so destillirt die gebildete Zinkverbindung über und kann durch Abkühlen verdichtet werden.

Wendet man statt des Zinks eine Legirung von Zink und Natrium an, so erfolgt die Zersetzung schon in niederer Temperatur und man erhält die Zinkverbindung der Alkoholradicale durch einfache Destillation.

Das Zinkmethyl, $C_2H_3Zn$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft sich sogleich entzündet; durch Wasser wird es rasch in Zinkoxydhydrat und Methylwasserstoff verwandelt:

$$C_2H_3Zn + 2HO = C_2H_3 . H + ZnO . HO.$$

Das Zinkäthyl, $C_4H_5Zn$, ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Es siedet bei 118° und hat ein specif. Gewicht von 1,182; seine Dampfdichte beträgt 4,26. An der Luft entzündet es sich und verbrennt mit weisser, leuchtender Flamme; durch Wasser wird es sogleich in Aethylwasserstoff und Zinkoxydhydrat verwandelt.

Vermischt man das Zinkäthyl mit Aether und lässt allmälig Sauerstoff zutreten, so oxydirt es sich zu Aethyloxyd-Zinkoxyd, $C_4H_5O + ZnO$, welches sich als weisses, unlösliches Pulver abscheidet, und durch Wasser sogleich in Alkohol und Zinkoxydhydrat zerlegt wird. Gleichzeitig scheint auch etwas essigsaures Zinkoxyd neben Aethyloxyd-Zinkoxyd

sich zu bilden. Jod und Brom wirken heftig auf Zinkäthyl; bei grosser Verdünnung entstehen mit Jod Aethyljodür und Jodzink.

Das Zinkamyl, $C_{10}H_{11}Zn$, welches in ähnlicher Weise entsteht wie das Zinkäthyl, ist eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche durch Wasser sogleich in Zinkoxydhydrat und Amylwasserstoff zerlegt wird.

### Natriumäthyl, $C_4H_5Na$, und Kaliumäthyl, $C_4H_5K$.

447. Diese beiden Verbindungen, welche man jedoch noch nicht in reinem Zustande erhalten hat, bilden sich bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Zinkäthyl, wobei Zink abgeschieden wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur:

$$C_4H_5Zn + Na = C_4H_5Na + Zn.$$

Die Flüssigkeit krystallisirt in niederer Temperatur, enthält aber stets ansehnliche Mengen von unverändertem Zinkäthyl, welches sich nicht davon trennen lässt.

Durch Wasser wird sie augenblicklich unter Entwickelung von Aethylwasserstoff und Bildung von Zinkoxyd- und Natronhydrat zersetzt. Mit Kohlensäure geben die Krystalle propionsaures Natron (152):

$$C_4H_5Na + C_2O_4 = C_6H_5NaO_4.$$

Mit Aethyljodür zusammengebracht bildet sich sogleich Jodnatrium und ein Gemenge von Aethylwasserstoff und Aethylengas zu gleichen Volumen:

$$C_4H_5Na + C_4H_5J = NaJ + C_4H_4 + C_4H_6.$$

### Arsenmethylverbindungen.

448. Wir haben oben (445) eine Uebersicht der Verbindungsverhältnisse der Arsenmethylverbindungen gegeben, und werden nun die wichtigsten derselben ausführlicher beschreiben.

### Arsenmonomethylverbindungen.

449. Beim Erwärmen von Arsenbimethyltrichlorid (Kakodylchlorid), oder bei der Einwirkung trockner Chlorwasserstoffsäure auf Arsenbimethylsäure (Kakodylsäure), entweicht Methylchlorür und es bildet sich Arsenmonomethylbichlorid:

$$As(C_2H_3)_2HO_4 + 3HCl = As(C_2H_3)Cl_2 + 4HO + C_2H_3Cl$$
$$As(C_2H_3)_2Cl_3 = As(C_2H_3)Cl_2 + C_2H_3Cl$$

Das Arsenmonomethylbichlorid, $As(C_2H_3)Cl_2$, hinterbleibt hierbei als farblose, stark lichtbrechende, schwere Flüssigkeit, die bei 133° siedet, und in Wasser ohne Zersetzung ziemlich löslich ist. Ihr Dampf greift die Schleimhäute heftig an. Wird sie mit Schwefelkohlenstoff gemischt auf — 10° erkaltet, und mit trocknem Chlorgas zusammengebracht, so scheidet sich Arsenmonomethyltetrachlorid, $As(C_2H_3)Cl_4$, in grossen Krystallen aus, die schon bei 0° in Dreifach-Chlorarsen und Methylchlorür zerfallen. Durch Behandlung des Bichlorids mit kohlensaurem Kali und Wasser bildet sich Arsenmonomethylbioxyd, $As(C_2H_3)O_2$, welches mit Alkohol ausgezogen und beim Verdunsten in farblosen Prismen krystallisirt erhalten wird. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in warmem Wasser, Alkohol und Aether, reagirt nicht auf Lackmus und verflüchtigt sich beim Erhitzen mit Wasserdämpfen. Beim Zusammenbringen mit Chlor-, Brom-, Jod- oder Schwefelwasserstoff wird der Sauerstoff durch Chlor, Brom, Jod oder Schwefel ersetzt.

Versetzt man das Oxyd (oder auch Arsenmonomethylbichlorid) mit Silberoxyd und Wasser, so bildet sich unter Reduction von Silber arsenmonomethylsaures Silberoxyd, $2AgO.As(C_2H_3)O_4$ oder $\left.\begin{matrix}As(C_2H_3)O_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_4$, welches kleine perlmutterglänzende Krystalle bildet. Durch Zusatz von Barytwasser kann man das Silberoxyd ausfällen und erhält ein entsprechend zusammengesetztes Barytsalz, welches in Wasser leicht löslich ist und in farblosen Nadeln krystallisirt. Fällt man den Baryt durch Schwefelsäure aus, so wird die Arsenmonomethylsäure, $2HO.As(C_2H_3)O_4$, frei und beim Verdunsten in blätterigen Krystallen erhalten. Sie schmeckt rein sauer und zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen.

### Arsenbimethyl- (Kakodyl-) Verbindungen.

450. Das Arsenbimethyl (Kakodyl), $C_4H_6As=2(C_2H_3)As$, entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Methyljodür auf Arsennatrium, wurde aber zuerst in Verbindung mit Sauerstoff auf eigenthümlichem Wege, nämlich bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem Kali und arseniger Säure, erhalten. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt man das Oxyd in die entsprechende Chlorverbindung $C_4H_6AsCl$, woraus durch Metalle das Chlor abgeschieden und das Radical Kakodyl für sich erhalten wird.

Die leichte Oxydirbarkeit und die Giftigkeit des Kakodyls machen besondere Vorsichtsmaassregeln hierbei nothwendig. Man bringt in einer mit trockner Kohlensäure gefüllten Glaskugel Chlorkakodyl zu Zinkspänen, und erwärmt gelinde im Wasserbade, worauf man durch Zusatz von Wasser das gebildete Chlorzink auflöst, während das freie Kakodyl als eine schwere, ölartige Flüssigkeit unter der Chlorzinklösung sich ansammelt. Das Kakodyl wird endlich durch Chlorcalcium entwässert, und durch Destillation rein erhalten. Alle Operationen müssen hierbei unter Abhaltung der Luft vorgenommen werden, indem man die Apparate mit Kohlensäure anfüllt.

Das Kakodyl ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 170° etwa siedet, und bei — 6° zu einer eisartigen Masse erstarrt. Sobald es an die Luft kommt, entzündet es sich und verbrennt mit blasser Flamme zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure. Lässt man die Luft nur sparsam zutreten, so entzündet es sich nicht, sondern oxydirt sich allmälig zu kakodylsaurem Kakodyloxyd, $C_4H_6AsO.C_4H_6AsO_3$. In ähnlicher Weise vereinigt es sich unmittelbar mit Chlor zu Chlorkakodyl, $C_4H_6AsCl$, und mit Schwefel zu Schwefelkakodyl, $C_4H_6AsS$. Durch Salpetersäure wird es in salpetersaures Kakodyloxyd verwandelt. Erhitzt man das Kakodyl für sich in abgeschlossenen Räumen auf 300 bis 400°, so zerfällt es in metallglänzendes Arsen und ein Gemenge von Sumpfgas und ölbildendem Gas:

$$2(C_4H_6As) = 2(C_2H_4) + C_4H_4 + 2As.$$

Das Kakodyl, welches sich fast in allen Beziehungen wie ein einfacher Körper verhält, lässt sich als eine gepaarte Verbindung von 1 Aeq. Arsen mit 2 Aeq. Methyl ansehen $= 2(C_2H_3)As$. Seinen Namen hat es von dem furchtbaren Geruch seiner Verbindungen (von κακός, schlecht, und ὀδεῖν, riechen). Man kennt folgende Verbindungen des Kakodyls ($C_4H_6As = Kd$):

| | |
|---|---|
| Kakodyloxyd . . . . . | $2(C_4H_6AsO) = \left.\begin{matrix}Kd\\Kd\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Kakodylsäure . . . . . | $HO.C_4H_6AsO_3 = \left.\begin{matrix}KdO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ |
| Einfach-Chlorkakodyl . . . | $C_4H_6AsCl = KdCl$ |
| Dreifach-Chlorkakodyl . . . | $C_4H_6AsCl_3 = KdCl_3$ |
| Bromkakodyl . . . . . | $C_4H_6AsBr = KdBr$ |
| Jodkakodyl . . . . . | $C_4H_6AsJ = KdJ$ |
| Fluorkakodyl . . . . . | $C_4H_6AsFl = KdFl$ |

Cyankakodyl . . . . . $C_4H_6AsCy = KdCy$
Einfach-Schwefelkakodyl . $C_4H_6AsS = KdS$
Zweifach-Schwefelkakodyl $C_4H_6AsS_2 = KdS_2$
Dreifach-Schwefelkakodyl . $C_4H_6AsS_3 = KdS_3$
Kakodyloxychlorür . . $C_4H_6AsO^1/_4Cl^3/_4 = KdO.3KdCl$
Kakodylsaures Dreifach-Chlorkakodyl . . . . $C_4H_6AsClH_2O_4 = KdCl_3 + 2KdO_3 + 6HO.$

Ausserdem kennt man den letzten zwei Verbindungen entsprechende Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.

Kakodyloxyd: $C_4H_6AsO$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_6As\\C_4H_6As\end{matrix}\right\}O_2$.

451. Das Kakodyloxyd (früher Alkarsin genannt) wird durch trockene Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure dargestellt:

$2(KO.C_4H_3O_3) + AsO_3 = C_4H_6AsO + 2(KO.CO_2) + 2CO_2$.

Die bei der Destillation übergehende Flüssigkeit, welche man ihrer giftigen Eigenschaften und ihrer leichten Entzündbarkeit halber in wohl abgekühlten und gut schliessenden Destillirapparaten unter Wasser auffängt, wird in mit Kohlensäuregas gefüllten Apparaten, zuletzt über Aetzbaryt destillirt und so vollkommen rein und wasserfrei erhalten. Es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, welche eingeathmet Uebelkeit und Erbrechen bewirkt. Ihr specif. Gewicht ist 1,462, bei — 25° erstarrt sie zu seideglänzenden Krystallschuppen, und bei 150° kocht sie. In Wasser ist sie unlöslich, von Alkohol und Aether aber wird sie aufgelöst. An die Luft gebracht, entzündet sie sich sogleich und verbrennt. Bei langsamem Zutritt von Sauerstoff, z. B. unter einer Wasserschicht, wird sie in kakodylsaures Kakodyloxyd verwandelt.

Der so dargestellte Körper verdankt seine leichte Entzündbarkeit wahrscheinlich einer Beimengung von Kakodyl; durch Zersetzen von kakodylsaurem Kakodyloxyd mit Wasser erhält man das Kakodyloxyd reiner; es raucht dann nicht an der Luft und oxydirt sich weniger leicht.

Mit den Säuren vereinigt sich das Kakodyloxyd zu eigenthümlichen Salzen, welche meistens schwer krystallisiren; am leichtesten noch das schwefelsaure Kakodyloxyd, das nach dem Auflösen von Kakodyloxyd in warmer verdünnter

Schwefelsäure, bei dem Erkalten in feinen Krystallnadeln anschiesst.

452. Kakodylchlorür (Einfach-Chlorkakodyl). Mit den Wasserstoffsäuren vereinigt sich das Kakodyloxyd, unter Ausscheiden von Wasser zu salzartigen Haloïdverbindungen. Leitet man zu reinem Kakodyloxyd trocknes Chlorwasserstoffgas, so wird dieses lebhaft absorbirt und man erhält zwei Flüssigkeiten, wovon die obere Einfach-Chlorkakodyl, KdCl, die untere und schwerere eine Auflösung von Chlorkakodyl in Wasser ist. Rein erhält man es durch Destillation von Kakodyloxyd-Chlorquecksilber mit Salzsäure. Das Chlorkakodyl ist eine wasserhelle Flüssigkeit von betäubendem Geruch, die wenig über 100° siedet. In gleicher Weise werden die Verbindungen des Kakodyls mit Brom und Jod dargestellt. Durch Behandlung mit Wasser erhält man aus dem Chlorkakodyl basisches Chlorkakodyl, $KdO.3KdCl$, indem ein Viertel des Chlors durch Sauerstoff vertreten wird. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft weisse Dämpfe ausstösst, und bei 109° siedet. Das Chlorkakodyl vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalz, welches als unlösliches rothes Pulver, $KdCl.PtCl_2$, sich niederschlägt.

Kakodylsäure: $HO.C_4H_6AsO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_6AsO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

453. Die Kakodylsäure (auch Alkargen genannt) wird am besten durch Oxydation des Kakodyloxyds mittelst Quecksilberoxyd erhalten, das man in eine Mischung von Kakodyloxyd und Wasser so lange einträgt, bis jeder Geruch verschwunden ist. Die Flüssigkeit enthält hierauf Kakodylsäure und kakodylsaures Quecksilberoxyd, welches letztere durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Kakodyloxyd ausgefällt wird. Das Quecksilber scheidet sich hierbei metallisch aus, während das Kakodyloxyd den Sauerstoff aufnimmt und in Kakodylsäure übergeht, die durch Abdampfen der Lösung krystallisirt erhalten wird. Die Kakodylsäure bildet grosse wasserhelle Krystalle, die geruchlos sind, aber sauer reagiren und schmecken. Sie schmilzt bei 200° und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Wasser ist sie leicht löslich, schwierig in Alkohol, nicht in Aether. Durch manche Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür, phosphorige Säure und Zink, wird die Kakodylsäure zu Oxyd reducirt, Oxydationsmittel dagegen, selbst concentrirte Salpetersäure, verändern sie nicht. Die Kakodyl-

säure vereinigt sich mit den Basen zu in Wasser löslichen Salzen, die zum Theil krystallisiren. Kakodylsaures Kali krystallisirt in concentrisch strahligen, feinen Krystallen, die an der Luft zerfliessen. Das kakodylsaure Silberoxyd $AgO.KdO_3$, krystallisirt in sehr zarten und langen farblosen Nadeln, die am Lichte sich schwärzen. Das kakodylsaure Kakodyloxyd, $KdO.KdO_3$ (auch Hydrarsin genannt), wird durch langsame Oxydation des Kakodyloxyds an der Luft als eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, die in Wasser sich leicht löst. Beim Verdünnen mit viel Wasser, oder bei der Destillation der concentrirten Lösung, wird dasselbe in Kakodylsäure und Kakodyloxyd zersetzt. Die Kakodylsäure vereinigt sich ausserdem mit Quecksilberchlorid zu einem krystallinischen Körper von der Formel $2HgCl.KdO_3$, sowie mit Dreifach-Chlor-, Brom- und Fluorkakodyl.

454. Das Dreifach-Chlorkakodyl (Arsenbimethyltrichlorid), $KCl_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Einfach-Chlorkakodyl (welches zur Mässigung der heftigen Einwirkung mit Schwefelkohlenstoff gemischt werden muss), sowie bei der Behandlung von Kakodylsäure mit Phosphorchlorür (unter wasserfreiem Aether):

$$As(C_2H_3)_2HO_4 + 2PCl_5 = As(C_2H_3)_2Cl_3 + 2PO_2Cl_3 + HCl$$

Es krystallisirt in wasserhellen Säulen, die in wasserfreiem Aether und in Schwefelkohlenstoff unzersetzt sich lösen. Schon bei gelindem Erwärmen (auf 40 bis 50°) zerfällt es in Arsenmonomethylbichlorid und Methylchlorür (449). Durch Wasser wird es leicht in kakodylsaures Dreifach-Chlorkakodyl (basisches Kakodylchlorid) verwandelt.

Das kakodylsaure Dreifach-Chlorkakodyl, $KdCl_3 + 2KdO_3 + 6HO$ oder einfacher $KdClO_2 + 2HO$, wird leicht durch Auflösen von Kakodylsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung im leeren Raume dargestellt, wobei es in leicht zerfliesslichen sauren Krystallen anschiesst.

## Schwefelkakodyl.

455. Man kennt drei Verbindungen des Kakodyls mit Schwefel: Das Einfach-Schwefelkakodyl, KdS, wird durch Destillation von Einfach-Chlorkakodyl mit Schwefelbarium als eine wasserhelle, schwere Flüssigkeit erhalten, die in Wasser sich nicht löst, mit Alkohol und Aether aber sich vermischen

lässt. Es besitzt einen widrigen Geruch und entzündet sich leicht. Bringt man zu Einfach-Schwefelkakodyl 1 Aeq. Schwefel, so löst sich derselbe zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten weisse Krystallschuppen von Zweifach-Schwefelkakodyl, $KdS_2$ oder $\left.\begin{matrix}Kd\\Kd\end{matrix}\right\}S_4$, abscheidet. Dasselbe krystallisirt in wasserhellen, rhombischen Tafeln, die in Alkohol leicht, in Aether schwer und in Wasser gar nicht löslich sind. Es schmilzt bei 50° und wird beim stärkeren Erhitzen zersetzt.

Das Zweifach-Schwefelkakodyl lässt sich als eine Doppelverbindung von Einfach-Schwefelkakodyl mit Dreifach-Schwefelkakodyl betrachten, $2(KdS_2) = KdS_3 + KdS$, was mit seinem Verhalten gegen Metalllösungen übereinstimmt.

Setzt man zu Zweifach-Schwefelkakodyl in alkoholischer Lösung essigsaures Bleioxyd, so scheidet sich unlösliches Dreifach-Schwefelkakodylblei ab und die Lösung enthält essigsaures Kakodyloxyd:

$$KdS.KdS_3 + PbO.C_4H_3O_3 = PbS.KdS_3 + KdO.C_4H_3O_3.$$

Das Dreifach-Schwefelkakodyl ist in freier Form kaum bekannt, doch nimmt man an, dass die Krystalle, die sich beim Erkalten einer Auflösung von 2 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Einfach-Schwefelkakodyl abscheiden, hauptsächlich aus Dreifach-Schwefelkakodyl bestehen, das sich aber leicht zersetzt.

### Arsentrimethyl: $As(C_2H_3)_3$.

456. Es entsteht bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Dreifach-Chlorarsen, sowie bei der Destillation von Arsentetramethyljodür:

$$As(C_2H_3)_4J = As(C_2H_3)_3 + C_2H_3J.$$

Es ist eine farblose, leicht bewegliche, unter 100° siedende Flüssigkeit, die sich direct mit Brom, Jod, Sauerstoff oder Schwefel verbindet. Letztere Verbindungen krystallisiren leicht; ihre Formeln sind:

| | |
|---|---|
| $As(C_2H_3)_3Br_2$ | $As(C_2H_3)_3O_2$ |
| $As(C_2H_3)_3J_2$ | $As(C_2H_3)_3S_2$ |

### Arsentetramethyl- (Arsenmethylium-) Verbindungen.

457. Bei dem Erwärmen von Methyljodür mit Arsennatrium oder Arsenzink bildet sich neben geringen Mengen von Kako-

dyl hauptsächlich Arsentetramethyljodür, $(C_2H_3)_4As.J$; dasselbe entsteht auch aus Kakodyl und Methyljodür. Es bildet farblose Krystalle, deren wässerige Lösung mit Silberoxyd sich in Arsentetramethyloxydhydrat, $(C_2H_3)_4AsO + HO$, und Jodsilber umsetzt. Dieses Oxyd wird beim Abdampfen in zerfliesslichen Tafeln erhalten. Es ist wie die entsprechende Aethylverbindung eine starke Base.

Bei der Behandlung von Kakodyl mit Jodäthyl entsteht Arsenmethyläthyliumjodür, $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2As.J$, neben Kakodyljodür, nach der Gleichung:

$$2(C_4H_5J) + 2(C_2H_3)_2As = (C_2H_3)_2(C_4H_5)_2AsJ + (C_2H_3)_2AsJ.$$

welches erstere sich nach einiger Zeit in schönen Krystallen abscheidet. Durch Zersetzung mit Silbersalzen erhält man daraus, unter Abscheidung von Jodsilber, die entsprechenden Salze des Arsenmethyläthyliums.

## Arsenäthylverbindungen.

458. Sie entsprechen in Zusammensetzung und Eigenschaften den Arsenmethylverbindungen, doch kennt man noch keine Arsenmonäthylverbindungen.

Arsenbiäthyl (Aethylkakodyl): $C_8H_{10}As = (C_4H_5)_2As$.

459. Beim Vermischen von Aethyljodür mit Arsennatrium (durch Zusammenschmelzen von Natrium und Arsen dargestellt) findet eine lebhafte Einwirkung statt, wobei Arsenbiäthyl und Arsentriäthyl (neben Jodnatrium) entstehen, die man durch fractionirte Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre trennt. Das Arsenbiäthyl geht hierbei gegen das Ende der Destillation über und wird als gelbliche, stark knoblauchartig riechende Flüssigkeit erhalten. Es ist nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich; es siedet zwischen 185 und 195°. Bei Zutritt von Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel, und zeigt noch stärkere Affinität zu diesen Stoffen als das freie Arsen. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle und verwandelt Schwefelsäure in schweflige Säure.

Beim Stehen in weingeistiger Lösung an der Luft verwandelt es sich allmälig in Arsenbiäthylsäure, $(C_4H_5)_2AsO_3 + HO$ oder $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2AsO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, welche beim Abdampfen in zerflies-

lichen, sauren Blättchen krystallisirt. Sie bildet mit den Metalloxyden bestimmte, grossentheils lösliche und krystallinische Salze.

Eine dem Kakodyloxyd, $(C_2H_3)_2AsO + HO$, (451), entsprechende Verdindung ist noch nicht bekannt, dagegen wohl die Jodverbindung $(C_4H_5)_2AsJ$, welche man durch directe Vereinigung von Jod und Arsenbiäthyl als ein gelbes, in Wasser unlösliches Oel erhält.

Arsentriäthyl: $C_{12}H_{15}As$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}As.$

460. Es entsteht neben Arsenbiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium und destillirt vor diesem über.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die nicht in Wasser, aber in Alkohol und in Aether löslich ist. Es beginnt bei 140° zu sieden, doch zersetzt es sich dabei zum Theil. Es raucht an der Luft und oxydirt sich, doch ohne zu brennen; Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Arsentriäthyloxyd.

Das Arsentriäthyloxyd, $(C_4H_5)_3AsO_2$, entsteht bei der Oxydation der ätherischen Lösung des Arsentriäthyls an der Luft, und wird als gelbliches Oel von unangenehmem Geruch erhalten. Es reagirt neutral.

Arsentriäthylsulfid, $(C_4H_5)_3AsS_2$, wird in schönen säulenförmigen Krystallen bei dem Kochen der ätherischen Lösung des Arsentriäthyls mit Schwefelblumen erhalten. Es ist geruchlos, in Weingeist, Wasser und Aether in der Wärme löslich.

Arsentriäthyljodür, $(C_4H_5)_3AsJ_2$, scheidet sich beim Vermischen der ätherischen Lösung von Arsentriäthyl und Jod in gelben Flocken ab, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

### Arsenteträthyl- (Arsenäthylium-) Verbindungen.

461. Das Arsentriäthyl vereinigt sich direct mit Jodäthyl zu Arsenäthyliumjodür:

$$(C_4H_5)_3As + C_4H_5J = (C_4H_5)_4AsJ.$$

Dieses krystallisirt in farblosen, in Wasser und Weingeist löslichen, in Aether unlöslichen Nadeln. Durch Silberoxyd wird es in Arsenäthyliumoxyd, $(C_4H_5)_4AsO.HO$, verwandelt,

welches beim Eindampfen als weisse, zerfliessliche Masse hinterbleibt. Es ist eine starke Base von alkalischer Reaction, die Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es vereinigt sich mit den Säuren zu neutralen und sauren Salzen; z. B.:

$$(C_4H_5)_4AsO \cdot SO_3 + HO \cdot SO_3.$$

### Antimon-Methyl-, -Aethyl- und -Amylverbindungen.

462. Das Antimon geht mit den Alkoholradicalen in ähnlicher Weise wie das Arsen Verbindungen ein; nämlich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Antimontrimethyl (Stibmethyl) . . | $C_6H_9Sb$ | oder | $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}Sb$ |
| Antimontetramethyl (Stibmethylium) | $C_8H_{12}Sb$ | „ | $(C_2H_3)_4Sb$ |
| Antimontriäthyl (Stibäthyl) . . . . . | $C_{12}H_{15}Sb$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Sb$ |
| Antimonteträthyl (Stibäthylium) . . | $C_{16}H_{20}Sb$ | „ | $(C_4H_5)_4Sb$ |
| Antimontriamyl (Stibamyl) . . . . | $C_{30}H_{33}Sb$ | „ | $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}Sb$ |
| Antimonbiamyl (Stibbiamyl) . . . . | $C_{20}H_{22}Sb$ | „ | $(C_{10}H_{11})_2Sb$ |

Nur das Stibmethyl, Stibäthyl, Stibamyl und Stibbiamyl sind im freien Zustande bekannt, während von den beiden anderen Radicalen viele Verbindungen dargestellt wurden.

Stibmethyl und Stibäthyl vereinigen sich direct mit 2 Aeq. Sauerstoff zu Basen, welche mit 1 oder 2 Aeq. Säure Salze bilden; mit 2 Aeq. Chlor, Jod, Brom oder Schwefel geben sie neutrale Verbindungen.

In den Verbindungen des Stibmethyliums und Stibäthyliums ist 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod oder Schwefel enthalten. Die Oxyde sind starke Basen, welche 1 Aeq. Säure sättigen.

Wir beschreiben folgende Verbindungen ausführlicher:

Antimontrimethyl (Stibmethyl): $C_6H_9Sb = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}Sb.$

463. Man erhält es durch Erhitzen von Jodmethyl mit Antimonkalium, wobei es als farblose, schwere Flüssigkeit übergeht, die in Wasser unlöslich, in Weingeist schwer löslich, in

Aether aber leicht löslich ist. Es entwickelt an der Luft weisse Dämpfe, entzündet sich und verbrennt mit weisser Flamme. Es vereinigt sich mit 2 Aeq. Sauerstoff zu einer Basis, welche 2 Aeq. Säure sättigt. Wir werden bei dem Stibäthyl, einer ganz entsprechenden Verbindung, diese Verhältnisse näher betrachten.

Antimontetramethyl- (Stibmethylium-) Verbindungen.

464. Das Antimontrimethyl vereinigt sich mit Jodmethyl zu einer krystallinischen Masse, dem Antimontetramethyljodür (Jodstibmethylium), $(C_2H_3)_4Sb.J$, welches in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, in Wasser und in Weingeist leicht, in Aether schwer löslich ist. Kocht man die wässerige Lösung desselben mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab, und die Lösung liefert beim Eindampfen im leeren Raum Antimontetramethyloxydhydrat, $(C_2H_3)_4SbO.HO$ oder $Sb\left(\begin{matrix}C_2H_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, in Form einer weissen krystallinischen Masse. Das Stibmethyliumoxyd ist eine starke Base, die in Wasser und in Weingeist leicht löslich ist und bei langsamem Erhitzen ohne Zersetzung sich verflüchtigt. Es wirkt sehr ätzend, fast wie Kali, dem es in seinem Verhalten gegen Metallsalze sehr ähnlich ist. Es vereinigt sich mit Schwefelsäure zu neutralem und zu saurem schwefelsaurem Antimontetramethyloxyd $(C_2H_3)_4SbO.HO.2SO_3$ oder $H.Sb\left(\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_4$, das in harten quadratischen Tafeln krystallisirt.

Das salpetersaure Antimontetramethyloxyd, $(C_2H_3)_4SbO.NO_5$, wird am leichtesten durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit salpetersaurem Silberoxyd und Eindampfen in farblosen Krystallen erhalten, die in Wasser sehr leicht, schwer in Alkohol und Aether löslich sind. Das Stibmethyliumoxyd vereinigt sich unmittelbar mit Kohlensäure zu neutralem Salz, $(C_2H_3)_4SbO.CO_2$, und zweifach-saurem Salz, $(C_2H_3)_4SbO.HO.2CO_2$, welches letztere in feinen Nadeln krystallisirt.

Man kennt ferner noch Chlor-, Brom- und Cyanstibmethylium, die man am leichtesten aus Jodstibmethylium durch Zersetzung mit Chlor-, Brom- oder Cyanquecksilber erhält. Das Chlorstibmethylium, $(C_2H_3)_4Sb.Cl$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in sechsseitigen Tafeln, die in

Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Mit Chlorplatin versetzt, scheidet sich aus dieser Lösung ein gelber krystallinischer Niederschlag, $(C_2H_3)_4SbCl + PtCl_2$, ab, der in Wasser nur schwierig sich löst.

Die Verbindung des Stibmethyliums mit Schwefel lässt sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Stibmethyliumoxyd darstellen. Sättigt man die eine Hälfte der Lösung vollständig mit Schwefelwasserstoff, setzt dann die andere zu und dampft ein, so bleibt Einfach-Schwefelstibmethylium, $(C_2H_3)_4SbS$, als ein grünes Pulver zurück. Die wässerige Lösung desselben löst noch mehr Schwefel auf, wodurch höhere Schwefelungsstufen entstehen.

Das Stibmethylium, welches diesen Verbindungen als Radical zu Grunde liegt, lässt sich für sich nicht darstellen, aber die soeben betrachteten Verhältnisse zeigen, dass es ein zusammengesetztes Radical ist, welches dem Ammonium ähnlich sich verhält. Eine Beziehung beider in den Formeln ist nicht zu verkennen. Wir haben gesehen, wie das Radical Methyl den Wasserstoff in seinen Verbindungen zu ersetzen vermag, ferner sind zwischen den Verbindungen von Stickstoff und Antimon manche Aehnlichkeiten zu bemerken; bezeichnet man nun 1 Aeq. Methyl ($C_2H_3$) durch Me, so ist das:

Stibmethylium . . . . . $Me_4Sb$,

und das Ammonium . . . . . $H_4N$

zeigt eine entsprechende Zusammensetzung.

Antimontriäthyl (Stibäthyl): $C_{12}H_{15}Sb = (C_4H_5)_3Sb$.

465. Das Stibäthyl entspricht dem Stibmethyl und wird wie dieses dargestellt. Man mischt Antimonkalium*) mit Quarzsand und befeuchtet die Masse mit Jodäthyl, worauf eine Erhitzung stattfindet, so dass der Ueberschuss des Jodäthyls sich verflüchtigt. Erhitzt man den Rückstand in mit Kohlensäure gefüllten Destillirapparaten, so verflüchtigt sich das Stibäthyl, das man durch Rectification rein erhält. Das Jod vereinigt sich hierbei mit dem Kalium, während das Antimon mit dem Aethyl in Verbindung tritt. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Antimonchlorür. Das Antimontriäthyl

*) Man erhält das Antimonkalium durch Glühen von Brechweinstein in bedecktem Tiegel.

ist eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gewicht, die bei 158° siedet. Es riecht unangenehm nach Zwiebeln, ein Tropfen desselben raucht an der Luft, entzündet sich bald und verbrennt mit leuchtender Flamme. Es löst sich leicht in Weingeist und in Aether auf, ist aber in Wasser unlöslich.

Lässt man die alkoholische Lösung des Stibäthyls in einem lose bedeckten Gefässe stehen, so oxydirt es sich und verwandelt sich in Stibäthylbioxyd, $(C_4H_5)_3SbO_2$; es ist eine zähe, wasserhelle, unkrystallinische Masse, die in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, weniger in Aether, und die an der Luft sich nicht mehr verändert. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

Das Stibäthylbioxyd vereinigt sich mit den Säuren in zwei verschiedenen Verhältnissen; entweder mit 1 Aeq. Säurehydrat oder mit 2 Aeq. wasserfreier Säure; die einfach-sauren Salze desselben sind im Allgemeinen leichter löslich als die zweifachsauren Salze. Das einfach-salpetersaure Stibäthylbioxyd, $(C_4H_5)_3SbO_2.HO.NO_5$, welches man leicht durch Zersetzung des Stibäthyloxyjodürs mit salpetersaurem Silberoxyd erhält, bildet strahlenförmig gruppirte, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Auf Zusatz von Salpetersäure scheidet sich aus der Lösung dieses Salzes sogleich zweifach-salpetersaures Stibäthylbioxyd, $(C_4H_5)_3SbO_2 + 2NO_5$, aus. Dasselbe wird auch durch Behandlung von Stibäthyl mit verdünnter Salpetersäure erhalten, am leichtesten aber durch doppelte Zersetzung von Stibäthylbijodür mit salpetersaurem Silberoxyd. Es krystallisirt in grossen Prismen, die bei 62° ohne Zersetzung schmelzen, bei stärkerem Erhitzen verpuffen.

Entsprechend der Verbindung mit Sauerstoff bildet das Antimontriäthyl auch mit 2 Aeq. Chlor, Brom oder Jod Verbindungen, sowie auch Oxychlorür, Oxybromür und Oxyjodür, worin 1 Aeq. Chlor, Brom oder Jod nebst 1 Aeq. Sauerstoff enthalten ist. Erstere Verbindungen lassen sich unmittelbar aus Antimontriäthyl mit Chlor, Brom, Jod, oder auch durch Behandlung des Oxydes mit den Wasserstoffsäuren erhalten.

Das Stibäthylbichlorür, $(C_4H_5)_3Sb.Cl_2$, lässt sich auch aus Stibäthyl und rauchender Chlorwasserstoffsäure darstellen, wobei Wasserstoffgas entweicht, am leichtesten durch Vermischen von salpetersaurem Stibäthyloxyd mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wobei es sich als eine farblose Flüssigkeit von 1,540 specif. Gewicht abscheidet. Es riecht wie Terpentin, schmeckt bitter und ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das Stibäthylbijodür, $(C_4H_5)_3SbJ_2$,

krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 70° schmelzen. Das Stibäthylbibromür, $(C_4H_5)_3Sb \cdot Br_2$, ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, die bei — 10° erstarrt.

Das Stibäthyloxyjodür, $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3SbO\\ J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3SbO_2\\ (C_4H_5)_3SbJ_2\end{matrix}\right\}$, entsteht durch Zusammenbringen von Stibäthylbioxyd mit Stibäthylbijodür, sowie auch bei der Behandlung von Stibäthylbijodür mit Ammoniak in alkoholischer Lösung, wobei zugleich Jodammonium sich bildet:

$$(C_4H_5)_3SbJ_2 + NH_3 + HO = (C_4H_5)_3SbJO + NH_4J.$$

Es bildet wasserhelle, geruchlose Octaëder, die in Wasser und Alkohol sich lösen. Mit Jodwasserstoffsäure scheidet es sogleich Stibäthylbijodür ab. Durch Behandlung des Oxyjodürs mit Quecksilberchlorid erhält man unter Abscheidung von Jodquecksilber Stibäthyloxychlorür, $(C_4H_5)_3SbClO$, welches beim Verdunsten der Lösung krystallisirt, und äusserst leicht in Wasser löslich ist.

Stibäthylbisulfür, $(C_4H_5)_3Sb \cdot S_2$, wird leicht durch Kochen einer ätherischen Lösung von Stibäthyl mit Schwefel gebildet, und scheidet sich bei dem Erkalten in voluminösen, silberglänzenden Krystallen aus, welche unangenehm riechen und etwas über 100° schmelzen. Verdünnte Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff, während sich ein Stibäthyloxydsalz bildet.

### Antimonteträthyl (Stibäthylium).

466. Bringt man das Stibäthyl mit Jodäthyl zusammen, so vereinigt es sich damit langsam zu einer krystallinischen Verbindung, dem Jodstibäthylium, $(C_4H_5)_4SbJ$ [nach der Gleichung: $(C_4H_5)_3Sb + C_4H_5J = (C_4H_5)_4SbJ$], welches in seinen Verhältnissen mit dem Jodstibmethylium übereinstimmt.

Durch Silberoxyd erhält man daraus Stibäthyliumoxyd (Antimonteträthyloxyd), $(C_4H_5)_4SbO \cdot HO$, eine syrupartige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, welche mit 1 Aeq. Säure neutrale, meist krystallisirbare Salze bildet.

### Antimontriamyl: $(C_{10}H_{11})_3Sb$.

467. Das Antimontriamyl (Stibamyl) entsteht bei der Einwirkung von Amyljodür auf Antimonkalium, und wird durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten der Lösung als durch-

sichtige, gelbliche Flüssigkeit von 1,133 specif. Gewicht erhalten, die an der Luft stark raucht, ohne sich zu entzünden. Es vereinigt sich direct mit 2 Aeq. Jod (Chlor oder Brom) zu in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Verbindungen.

Durch Destillation von Antimontriamyl wird eine Flüssigkeit erhalten, welche beim Erwärmen auf 80° ein antimonhaltiges, brennbares Gas entwickelt, und Antimonbiamyl, $(C_{10}H_{11})_2Sb$, zurücklässt. Es ist eine an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, welche allmälig daraus Sauerstoff und Kohlensäure anzieht, ohne zu krystallisiren. Es entspricht dem Kakodyl.

## Wismuthäthyl-Verbindungen.

468. Das Wismuth bildet mit Aethyl zwei verschiedene gepaarte Radicale, nämlich:

Wismuthtriäthyl, $C_{12}H_{15}Bi$, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Bi$,

und Wismuthäthyl $C_4H_5Bi$.

Nur das erste Radical kennt man für sich; das Wismuthäthyl ist nur in Verbindungen bekannt.

### Wismuthtriäthyl: $(C_4H_5)_3Bi$.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthnatrium beim Erwärmen; man zieht die Verbindung mit Aether aus und destillirt nach Zusatz von Wasser den Aether ab; beim stärkeren Erhitzen destillirt das Wismuthtriäthyl mit den Wasserdämpfen über.

Es ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet; beim Erhitzen auf 150° zersetzt es sich unter Explosion. In Wasser ist es unlöslich; Aether, leichter noch Alkohol, lösen es auf. Es vereinigt sich direct mit Jod und anderen Metalloïden zu leicht zersetzbaren Verbindungen.

Versetzt man die alkoholische Lösung desselben nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich Quecksilberäthylchlorür $(C_4H_5Hg_2 . Cl)$ aus, während Wismuthäthylchlorür gelöst bleibt:

$$(C_4H_5)_3Bi + 4HgCl = 2(C_4H_5Hg_2Cl) + C_4H_5BiCl_2.$$

Beim Abdampfen hinterbleibt das Wismuthäthylchlorür, $C_4H_5BiCl_2$, in kleinen farblosen Krystallen. Durch Jodkalium erhält man daraus goldgelbe Blättchen von Wismuthäthyljodür, $C_4H_5BiJ_2$. Zersetzt man dieses mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man salpetersaures Wismuthäthyloxyd, $C_4H_5BiO_2 . 2NO_5$, als strahlig krystallinische Masse.

## Verbindungen des Zinns mit Methyl und Aethyl.

469. Am genauesten sind die Verbindungen des Zinns mit Aethyl untersucht; man kennt mit Sicherheit drei verschiedene Arten derselben, nämlich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Zinnäthyl (Radical) . . . | $Sn(C_4H_5)$ | oder | $Sn_2(C_4H_5)_2$ |
| Zinnäthylchlorür . . . | $Sn(C_4H_5)Cl$ | „ | $Sn_2(C_4H_5)_2Cl_2$ = 4 Vol. |
| Zinnsesquiäthyl (Radical) | $Sn_2(C_4H_5)_3$ | „ | $Sn_2(C_4H_5)_3$ / $Sn_2(C_4H_5)_3$ |
| Zinnsesquiäthylchlorür . | $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$ | „ | $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$ (4 Vol.) |
| Zinnbiäthyl . . . . . | $Sn(C_4H_5)_2$ | „ | $Sn_2(C_4H_5)_4$ (4 Vol.) |

Dieselben entsprechen dem Zinnchlorür, $SnCl$ oder $Sn_2Cl_2$, und dem Zinnchlorid, $SnCl_2$ oder $Sn_2Cl_4$, ausgenommen das Radical Zinnsesquiäthyl, welches dem Zinnsesquioxyd analog zusammengesetzt ist.

Durch Einwirkung von Jod auf Zinnbiäthyl bildet sich Aethyljodür und Zinnsesquiäthyljodür; dieses geht bei fortgesetzter Behandlung mit Jod in Zinnäthyljodür, zuletzt in Zinnjodür über, wobei sämmtliches Aethyl als Aethyljodür austritt.

## Zinnäthyl (Stannäthyl) und dessen Verbindungen.

470. Erhitzt man in einer zugeschmolzenen Glasröhre Aethyljodür mit Zinnspänen auf 150 bis 160°, so bilden sich farblose Krystallnadeln von Zinnäthyljodür, $C_4H_5SnJ$. Dasselbe entsteht auch, wenn man Zinn und Aethyljodür dem Sonnenlicht aussetzt. Man erhält es leicht durch Erwärmen von Aethyljodür mit einer Legirung von Zinn und Natrium (auf 100 Thle. Zinn bis 10 Thle. Natrium). Wendet man Zinnatrium an, welches auf 1 Thl. Natrium 4 Thle. Zinn enthält, und zieht nach dem Erhitzen mit Aethyljodür die Masse mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten in einer Kohlen-

säureatmosphäre die Radicale $(C_4H_5)Sn$ und $(C_4H_5)_3Sn_2$ für sich, welche sich durch Alkohol von einander trennen lassen, worin das Zinnsesquiäthyl kaum löslich ist, während das Zinnäthyl leicht sich löst.

Zinnäthyl, $(C_4H_5)Sn$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2$, wird aus der Lösung in Alkohol durch Wasser als farbloses, oder wenig gefärbtes, dickflüssiges Oel von 1,558 specif. Gewicht gefällt. Es vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern verwandelt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Zinn in Zinnbiäthyl:

$$2(C_4H_5)_2Sn_2 = (C_4H_5)_4Sn_2 + Sn_2.$$

Zinnäthylchlorür, $(C_4H_5)SnCl$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2Cl_2$, wird leicht durch Auflösen von Zinnäthyloxyd in Salzsäure dargestellt und krystallisirt beim Verdunsten in seideglänzenden Nadeln, die in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und schon bei gelindem Erwärmen sublimiren. Es schmilzt bei 60° und siedet bei 220° unzersetzt. Die Dampfdichte desselben beträgt 8,553, wonach der Formel $(C_4H_5)_2Sn_2Cl_2$ 4 Vol. entsprechen; durch metallisches Zink wird in wässeriger Lösung daraus Zinnäthyl gefällt.

Zinnäthyljodür, $(C_4H_5)SnJ$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2J_2$, dessen Darstellung wir oben beschrieben haben, bildet farblose Nadeln, die bei 38° schmelzen und bei stärkerem Erwärmen sublimiren. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Zinnäthyloxyd, $(C_4H_5)SnO$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2O_2$, wird als weisses Pulver aus der Lösung des Zinnäthyljodürs mittelst Ammoniak gefällt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. In Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sowie in Schwefelsäure löst es sich leicht auf. Mit Oxalsäure bildet es eine unlösliche Verbindung.

Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es unter Bildung von zinnsaurem Kali in Zinnsesquiäthyloxyd verwandelt:

$$3(C_4H_5)SnO + KO.HO = KO.SnO_2 + (C_4H_5)_3Sn_2O + HO.$$

Das Zinnäthyloxyd löst sich beim Kochen mit der ätherischen Lösung von Zinnäthyljodür auf und bildet Oxyjodüre $(C_4H_5)_2Sn_2\left.\begin{matrix}J\\O\end{matrix}\right\}$ und $(C_4H_5)_4Sn_4\left.\begin{matrix}J\\O_3\end{matrix}\right\}$, welche beim Verdunsten krystallisirt erhalten werden. Versetzt man die alkoholische Lösung von Zinnäthylchlorür mit wenig Ammoniak, so scheidet sich basisches Zinnäthylchlorür, $(C_4H_5)_2Sn_2ClO$, in

farblosen Krystallen ab. In diesen Verbindungen hat man früher den Sauerstoffgehalt übersehen und sie für Verbindungen $(C_4H_5)_2Sn_2J$ und $(C_4H_5)_4Sn_4J$ gehalten. Durch Ammoniak wird daraus jedoch Zinnäthyloxyd $(C_4H_5)SnO$ gefällt.

Schwefelsaures Zinnäthyloxyd, $(C_4H_5)SnO.SO_3$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2O_2.2SO_3$, wird durch Auflösen von Zinnäthyloxyd in Schwefelsäure in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig in Aether.

### Zinnsesquiäthyl und dessen Verbindungen.

471. Das Zinnsesquiäthyl entsteht stets neben Zinnäthyl bei den früher angeführten Bildungen, besonders reichlich, wenn man Zinnnatrium anwendet. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Zinnäthylchlorür:

$$(C_4H_5)Zn + (C_4H_5)_2Sn_2Cl_2 = (C_4H_5)_3Sn_2Cl + ZnCl.$$

Durch mehr Zinkäthyl wird das entstandene Zinnsesquiäthylchlorür jedoch in Zinnbiäthyl übergeführt:

$$(C_4H_5)_3Sn_2Cl + (C_4H_5)Zn = (C_4H_5)_4Sn_2 + ZnCl.$$

Zur Trennung der Zinnsesquiäthylverbindungen von den gleichzeitig entstandenen Zinnäthylverbindungen zieht man das Product der Behandlung von Zinnnatrium und Aethyljodür mit Aether aus, dunstet die Lösung nach Zusatz von Alkohol ein und versetzt mit Silberoxyd, wobei Jodsilber abgeschieden wird und im Falle freie Radicale vorhanden waren, auch metallisches Silber, während Zinnäthyloxyd und Zinnsesquiäthyloxyd sich bilden, wovon nur letzteres in Alkohol löslich ist und dadurch von dem Zinnäthyloxyd getrennt werden kann.

Man kann auch den eingedampften ätherischen Auszug mit Jod versetzen, so lange dasselbe noch leicht gelöst wird, und nach dem Uebersättigen mit Kalilauge destilliren, wobei mit den Wasserdämpfen das Zinnsesquiäthyloxyd übergeht.

Das Radical Zinnsesquiäthyl, $(C_4H_5)_3Sn_2$ oder $(C_4H_5)_6Sn_4$, entsteht bei der Behandlung der Legirung von 1 Thl. Natrium mit 5 Thln. Zinn in reichlicher Menge und lässt sich aus dem ätherischen Auszug gewinnen, indem man denselben eindampft und den Rückstand mit Alkohol auskocht, wobei es ungelöst bleibt. Es ist eine dickflüssige, unzersetzt nicht flüchtige Flüssigkeit, die in Aether löslich ist. Es vereinigt sich direct mit den Metalloïden.

Zinnsesquiäthylchlorür, $(C_4H_5)_3Sn_2Cl$, wird aus dem Oxyd oder dessen Salzen durch Salzsäure als ölartige in Was-

ser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit erhalten, die bei 209° siedet und ein specif. Gewicht von 1,428 besitzt. Es erstarrt bei 0° krystallinisch. Es besitzt wie alle Zinnsesquiäthylverbindungen einen heftigen, senfähnlichen, sehr angreifenden Geruch. Seine Dampfdichte beträgt 8,430, wonach es 4 Vol. Dampf bildet.

Zinnsesquiäthyljodür, $(C_4H_5)_3Sn_2J$. Es bildet sich bei der Behandlung der weniger natriumreichen Zinnlegirungen mit Aethyljodür und lässt sich durch Destillation direct daraus isoliren, indem man den bei 230 bis 240° übergehenden Theil für sich sammelt und rectificirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,85 specif. Gewicht, die sehr angreifend riecht und bei 235° siedet. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältniss.

Zinnsesquiäthyloxyd, $(C_4H_5)_3SnO$ und $(C_4H_5)_3SnO+HO$. Die Zinnsesquiäthylverbindungen geben mit überschüssiger Kalilauge behandelt Lösungen, woraus bei der Destillation mit den Wasserdämpfen Zinnsesquiäthyloxyd übergeht und beim Erkalten krystallinisch sich abscheidet.

Das Zinnsesquiäthyloxydhydrat bildet farblose, glänzende, bei 45° schmelzende Prismen, und siedet bei 272°; schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich allmälig, und mit Wasserdämpfen schon weit unter 100°. Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Es zieht aus der Luft allmälig Kohlensäure an, und reagirt stark alkalisch.

Erhitzt man es längere Zeit bis nahe zum Sieden, so verliert es Wasser und verwandelt sich in ölförmiges, wasserfreies Oxyd, welches auf Zusatz von Wasser wieder krystallisirt.

Durch Zusatz von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure wird es in die oben beschriebenen ölartigen Verbindungen verwandelt. Mit Sauerstoffsäuren vereinigt es sich leicht zu meist krystallinischen Salzen.

Das schwefelsaure Zinnsesquiäthyloxyd, $(C_4H_5)_3Sn_2O.SO_3$, krystallisirt leicht in farblosen, glänzenden Prismen. Es ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, beim Kochen der Lösung scheidet sich der grösste Theil des Salzes krystallinisch ab.

Das salpetersaure Salz der Base krystallisirt schwierig und bildet in der Regel ölartige Tropfen. Das essigsaure Salz krystallisirt leicht in asbestartigen Nadeln, die leicht schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Es giebt auch Doppelverbindungen von Zinnäthyloxyd mit Zinnsesquiäthylverbindungen, in welchen man früher ein eigen-

thümliches Radical Aethstannäthyl, $(C_4H_5)_5Sn_4$, angenommen hat. Kocht man Zinnäthyloxyd mit einer alkoholischen Lösung von schwefelsaurem Zinnsesquiäthyloxyd, so löst es sich in reichlicher Menge auf und bildet: $(C_4H_5)SnO + (C_4H_5)_3Sn_2O.SO_3$.

### Zinnbiäthyl: $(C_4H_5)_2Sn$ oder $(C_4H_5)_4Sn_2$.

472. Es entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Zinnchlorid, Zinnäthylchlorür und Zinnsesquiäthylchlorür, sowie bei der Destillation von Zinnäthyl. Man hat hier folgende Gleichungen:

$$2(C_4H_5)Zn + SnCl_2 = (C_4H_5)_2Sn + 2ZnCl$$
$$(C_4H_5)Zn + (C_4H_5)SnCl = (C_4H_5)_2Sn + ZnCl$$
$$(C_4H_5)Zn + (C_4H_5)_3Sn_2Cl = 2(C_4H_5)_2Sn + ZnCl$$
$$(C_4H_5)_2Sn_2 = (C_4H_5)_2Sn + Sn$$

Es ist eine klare, farblose, bei 181° siedende Flüssigkeit von schwach ätherartigem Geruch und etwas metallischem Geschmack; ihr specif. Gewicht beträgt 1,187 bei 23° und die Dampfdichte 8,021, wonach der Formel $(C_4H_5)_4Sn_2$ 4 Vol. entsprechen. Es vereinigt sich weder mit Chlor, Brom, Jod noch mit Sauerstoff. Durch Jod und Brom wird es unter Bildung von Aethyljodür zuerst in Zinnsesquiäthylverbindungen verwandelt. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure entweicht Aethylwasserstoff unter Bildung von Zinnsesquiäthylchlorür:

$$(C_4H_5)_4Sn_2 + HCl = (C_4H_5)_3Sn_2Cl + C_4H_5.H.$$

### Zinnmethylverbindungen.

473. Das Methyl giebt mit Zinn dem Aethyl vollkommen entsprechende Verbindungen, von welchen bis jetzt folgende dargestellt wurden:

Zinnmethyl . . . . . $Sn(C_2H_3)$
oder $Sn_2(C_2H_3)_2$

Zinnmethylchlorür . . . . . $Sn(C_2H_3)Cl$
oder $Sn_2(C_2H_3)_2Cl_2$ = 4 Vol.

Zinnsesquimethylchlorür . . . . . $Sn_2(C_2H_3)_3Cl$
oder $Sn_2(C_2H_3)_3Cl$ = 4 Vol.

Zinnbimethyl . . . . . $Sn(C_2H_3)_2$
oder $Sn_2(C_2H_3)_4$ = 4 Vol.

Zinnmethyläthyl . . . . . $Sn(C_2H_3)(C_4H_5)$
oder $Sn_2(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2$ = 4 Vol.

Zinntrimethyläthyl . . . . . $Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5)$ = 4 Vol.

Diese Verbindungen bilden sich aus Methyljodür oder Zinkmethyl genau in derselben Weise wie die oben beschriebenen Aethylverbindungen aus Aethyljodür oder Zinkäthyl, und gleichen denselben auch in ihren Eigenschaften. Zur Darstellung der gleichzeitig Aethyl und Methyl enthaltenden Körper behandelt man Zinnäthylverbindungen mit Zinkmethyl, oder Zinnmethylverbindungen mit Zinkäthyl; z. B.:

$Sn(C_4H_5)Cl + Zn(C_2H_3) = Sn(C_2H_3)(C_4H_5) + ZnCl$
$Sn_2(C_2H_3)_3Cl + Zn(C_4H_5) = Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5) + ZnCl.$

## Bleiäthylverbindungen.

474. Durch Einwirkung von Aethyljodür auf eine Legirung von Blei und Natrium, sowie von Zinkäthyl auf Chlorblei bilden sich verschiedene Bleiäthylverbindungen, von welchen man bis jetzt folgende kennt:

| | | |
|---|---|---|
| Bleibiäthyl . . . . . | $Pb(C_4H_5)_2$ | oder $Pb_2(C_4H_5)_4$ |
| Bleisesquiäthyl . . . . . | $Pb_2(C_4H_5)_3$ | „ $Pb_4(C_4H_5)_6$ |
| Bleisesquiäthylchlorür . . | $Pb_2(C_4H_5)_3Cl$ | „ $Pb_2(C_4H_5)_3Cl$. |

Bleibiäthyl, $Pb(C_4H_5)_2$. Bringt man trocknes Chlorblei zu Zinkäthyl, so scheidet sich unter schwacher Wärmeentwickelung metallisches Blei ab, und die davon abgegossene Flüssigkeit giebt bei der Destillation im luftverdünnten Raum zuerst unverändertes Zinkäthyl, später aber Bleibiäthyl. Man hat hier die Gleichung:

$$Pb_2Cl_2 + 2Zn(C_4H_5) = Pb(C_4H_5)_2 + 2ZnCl + Pb.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,62 specif. Gewicht, die über 200° unter theilweiser Zersetzung siedet. Sie raucht nicht an der Luft, verbrennt aber beim Erhitzen mit orangefarbiger, am Rande grüngesäumter Flamme.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Aethylwasserstoffgas in Bleisesquiäthylchlorür verwandelt:

$$Pb_2(C_4H_5)_4 + HCl = Pb_2(C_4H_5)_3Cl + (C_4H_5)H.$$

Bleisesquiäthyl. Das Radical entsteht bei der Behandlung von Bleinatrium mit Aethyljodür und lässt sich nach stattgefundener Einwirkung durch Aether ausziehen, welcher es bei dem Verdunsten im Vacuum als Flüssigkeit hinterlässt,

die in Wasser unlöslich ist. Da aber gleichzeitig wohl auch andere Bleiäthylverbindungen entstehen, so lässt es sich hierdurch nicht rein erhalten. Die Flüssigkeit raucht nicht an der Luft, explodirt aber auf Zusatz von Jod oder Brom. An der Luft zieht sie Sauerstoff an und bildet ein Bleisesquiäthyloxyd, $Pb_2(C_4H_5)_3O . HO$, das in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist. Es krystallisirt, schmilzt aber beim Erwärmen leicht. Dasselbe wird auch durch Erhitzen der Salze desselben mit Kalilauge erhalten.

Das schwefelsaure Bleisesquiäthyloxyd, $Pb_2(C_4H_5)_3O . SO_3$, erhält man durch Neutralisation der Lösung des Oxydes mit Schwefelsäure in glänzenden, harten, octaëdrischen Krystallen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich.

Das Bleisesquiäthylchlorür, $Pb_2(C_4H_5)_3Cl$, bildet farblose, lange Krystallnadeln, die bei gelindem Erwärmen schmelzen und heftig, senfölartig, riechen. Es ist in Aether und Weingeist leicht löslich.

### Telluräthyl: $C_4H_5Te$ oder $(C_4H_5)_2Te_2$.

475. Das Telluräthyl, welches leicht durch Destillation von Tellurkalium mit ätherschwefelsaurem Kali als eine schwere gelbrothe Flüssigkeit erhalten wird, verhält sich gleichfalls wie ein zusammengesetztes Radical. Es löst sich in Salpetersäure, worauf bei dem Verdampfen salpetersaures Telluräthyloxyd hinterbleibt. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich das Telluräthylchlorür, $C_4H_5TeCl$, als ein farbloses Oel ab, welches in hoher Temperatur unzersetzt destillirt. Behandelt man die Chlorverbindung mit Silberoxyd, so bildet sich Chlorsilber und das Telluräthyloxyd, $(C_4H_5)TeO$ oder $(C_4H_5)_2Te_2O_2$, bleibt in dem Wasser gelöst und wird durch Verdunsten in Krystallen erhalten. Diese Basis reagirt schwach alkalisch und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Löst man das Chlortelluräthyl in Ammoniak auf, so krystallisirt bei dem Verdunsten ein Oxychlorid, $(C_4H_5)TeO + (C_4H_5)TeCl$, in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Prismen. Behandelt man das Oxychlorid in wässeriger Lösung mit schwefelsaurem Silberoxyd, so erhält man schwefelsaures Telluräthyloxyd, $(C_4H_5)TeO . HO + (C_4H_5)TeO . SO_3$, in kleinen farblosen Prismen. Man kennt noch das Jodtelluräthyl, $(C_4H_5)TeJ$, eine gelbe krystallinische Masse, und das

**Bromtelluräthyl**, $(C_4H_5)TeBr$, ein gelbes, schweres Oel, die beide wie das Chlortelluräthyl dargestellt werden.

## Verbindungen des Quecksilbers mit Alkoholradicalen.

476. Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen mit den Alkoholradicalen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | |
|---|---|
| Quecksilberbimethyl . . . . | $Hg_2(C_2H_3)_2$ |
| Quecksilbermethylchlorür . | $Hg_2(C_2H_3)Cl$ |
| Quecksilberbiäthyl . . . . . | $Hg_2(C_4H_5)_2$ |
| Quecksilberäthylchlorür . . | $Hg_2(C_4H_5)Cl$ |
| Quecksilberamylchlorür . . | $Hg_2(C_{10}H_{11})Cl$ |
| Quecksilberallylchlorür . . . | $Hg_2(C_6H_5)Cl$. |

Die 2 Aeq. Alkoholradicale enthaltenden Verbindungen, welche sich nicht mit Chlor oder Sauerstoff verbinden, werden durch Einwirkung von Zinkmethyl oder Zinkäthyl auf Quecksilberchlorid oder Quecksilberäthyl- oder -Methylchlorür erhalten:

$$2Zn(C_4H_5) + Hg_2Cl_2 = Hg_2(C_4H_5)_2 + 2ZnCl$$
$$Zn(C_4H_5) + Hg_2(C_4H_5)Cl = Hg_2(C_4H_5)_2 + ZnCl.$$

Die nur 1 Aeq. Alkoholradical enthaltenden Verbindungen entstehen, sobald Quecksilber mit den Jodüren der Alkoholradicale im Sonnenlicht, oder im zerstreuten Tageslicht, in Berührung ist, wobei das Quecksilber sich direct mit der Jodverbindung vereinigt.

**Quecksilbermethyljodür**, $(C_2H_3)Hg_2J$, bildet sich, wenn Quecksilber und Methyljodür den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt werden. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 143° schmelzen und leicht sublimiren. Es ist in Wasser unlöslich, leichter löslich in Weingeist und in Aether, besonders in der Wärme. Es besitzt einen schwachen, eigenthümlichen und unangenehmen Geruch.

**Quecksilberbimethyl**, $(C_2H_3)_2Hg_2$, wurde durch Destillation einer Mischung von Quecksilbermethyljodür und Cyankalium als Destillat erhalten:

$$2(C_2H_3)Hg_2J + 2KCy = (C_2H_3)_2Hg_2 + 2KJ + 2HgCy.$$

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von 3,069 specif. Gewicht, die bei 95°

unzersetzt siedet. Ihrer Dampfdichte (8,29) zufolge entsprechen der Formel $(C_2H_3)_2Hg_2$ 4 Vol. Es ist in Wasser unlöslich, von schwachem, süsslichem Geruch, löst sich leicht in Alkohol oder Aether. Durch Jod, Brom und concentrirte Chlorwasserstoffsäure wird 1 Aeq. Methyl abgeschieden, wobei Quecksilbermethylverbindungen entstehen; z. B.:

$$(C_2H_3)_2Hg_2 + HCl = (C_2H_3)Hg_2Cl + (C_2H_3)H.$$

477. Quecksilberäthyljodür, $(C_4H_5)Hg_2J$. Diese Verbindung, welche zuerst durch Einwirkung des zerstreuten Lichtes auf eine Mischung von Aethyljodür und Quecksilber dargestellt wurde, lässt sich auch aus dem Oxyd oder den Salzen durch Zusatz von Jodkalium gewinnen. Es krystallisirt in farblosen, silberglänzenden Blättchen, die am Licht sich leicht gelb, zuletzt roth färben. Es ist unlöslich in Wasser, löst sie aber in Weingeist und Aether, besonders in der Wärme. Durch Jod wird es beim Erwärmen in Jodquecksilber und Aethyljodür zersetzt. Metallisches Zink scheidet bei Gegenwart einer Säure das Quecksilber metallisch ab.

Quecksilberäthylchlorür, $(C_4H_5)Hg_2Cl$, lässt sich aus den Lösungen des Oxyds oder dessen Salzen durch Chlorwasserstoffsäure ausfällen; eine interessante Bildungsweise desselben ist die aus Quecksilberchlorid und Wismuthtriäthyl in alkoholischer Lösung, wobei das gleichzeitig entstehende Wismuthäthylbichlorid gelöst bleibt:

$$(C_4H_5)_3Bi + 4HgCl = 2(C_4H_5)Hg_2Cl + (C_4H_5)BiCl_2.$$

Es lässt sich auch leicht aus Zinkäthyl darstellen, wenn man es allmälig zu überschüssigem Quecksilberchlorid bringt. Es bildet silberglänzende, dünne Blättchen, die schon unter 100° schmelzen und leicht sublimiren.

Quecksilberäthyloxydhydrat, $(C_4H_5)Hg_2O + HO$, wird aus der Chlor- oder Jodverbindung durch Behandlung mit Silberoxyd gebildet und durch Verdunsten der Lösung als ölige, farblose Flüssigkeit erhalten. In Wasser und Weingeist ist es leicht löslich, stark ätzend, und fällt die meisten Metalloxyde aus ihren Salzen aus.

Das salpetersaure Quecksilberäthyloxyd, $(C_4H_5)Hg_2O \cdot NO_5$, wird aus der Chlor- oder Jodverbindung durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd in Lösung erhalten, und krystallisirt beim Verdunsten. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Quecksilberbiäthyl, $(C_4H_5)_2Hg_2$. Man erhält es durch

Behandlung von Quecksilberchlorid oder Quecksilberäthylchlorür mit Zinkäthyl, sowie auch aus Quecksilbermethylchlorür und Zinkäthyl, wobei Zinkmethyl gleichzeitig sich bildet: $(C_2H_3)Hg_2Cl + 2(C_4H_5)Zn = (C_4H_5)_2Hg_2 + (C_2H_3)Zn + ZnCl$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 2,444 specif. Gewicht, die bei 156° siedet. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, lässt sich aber mit Aether mischen. Seine Dampfdichte beträgt 9,97, wonach der Formel $(C_4H_5)_2Hg_2$ 4 Vol. Dampf entsprechen. Der Dampf desselben zerfällt leicht über 200° in Quecksilber und Aethyl (oder ein Gemenge von Aethylen und Aethylwasserstoff?).

Quecksilbermethyläthyl, $(C_2H_3)(C_4H_5)Hg_2$. Es entsteht nicht durch Behandlung von Quecksilbermethylchlorür mit Zinkäthyl, scheint aber bei Einwirkung von Zinkmethyl auf Quecksilberäthylchlorür sich zu bilden; bei der Rectification wird es jedoch grösstentheils in Quecksilberbiäthyl und Quecksilberbimethyl zerlegt.

478. Ausser den im Vorhergehenden beschriebenen Metallverbindungen der Alkoholradicale hat man noch folgende dargestellt, aber nicht näher untersucht.

Magnesiumäthyl, $(C_4H_5)Mg$, eine flüchtige, stark zwiebelartig riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet und das Wasser mit Heftigkeit zersetzt, wird bei dem Erhitzen von Magnesium mit Aethyljodür gebildet.

Aluminiumäthyl wird in Verbindung mit Jodaluminium, $(C_4H_5)_3Al_2 + Al_2J_3$, beim Erhitzen von Aluminium mit Jodäthyl auf 130 bis 150° erhalten, und geht bei der Destillation (bei 340°) als eine an der Luft rauchende und sich entzündende Flüssigkeit über. Durch Wasser wird es unter Explosion zersetzt.

Bortriäthyl: $Bo(C_4H_5)_3$.

479. Im Anschluss an die Verbindungen der Alkoholradicale mit Metallen, beschreiben wir noch die durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Borsäureäthyläther entstehende Borverbindung.

Bringt man nach und nach Zinkäthyl zu Borsäureäther, welche unter Wärmeentwickelung aufeinander wirken, destillirt hierauf und rectificirt das Destillat, so erhält man Bortriäthyl als farblose, leicht bewegliche, heftig und angreifend riechende Flüssigkeit von 0,696 specif. Gewicht bei 23°, die bei 95° siedet. Seine Dampfdichte beträgt 3,40, wonach obige Formel 4 Vol. Dampf entspricht.

Die Flüssigkeit entzündet sich von selbst an der Luft und brennt mit grüner, russender Flamme. Von Wasser wird sie nicht verändert, mit concentrirter Salzsäure erhitzt liefert sie Aethylwasserstoff und Borbiäthylchlorür, $Bo(C_4H_5)_2Cl$. Lässt man zu Boräthyl allmälig Luft treten, so oxydirt es sich zu $Bo(C_4H_5)_3O_4$, welches eine bei 125° siedende Flüssigkeit bildet. Sie wird durch Wasser augenblicklich in Alkohol und $Bo(C_4H_5)H_2O_4$ zerlegt. Letzteres ist ein weisser, sehr flüchtiger, krystallinischer Körper, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Er schmeckt intensiv süss und reagirt sauer.

Diese Verbindungen lassen sich durch folgende Schemata darstellen:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{Bo}.C_4H_5\\ 2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4 \text{ Boräthylsäureäther,} \qquad \left.\begin{matrix}\overset{III}{Bo}.C_4H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ Boräthylsäure.}$$

Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Borsäureäthyläther erhält man Bortrimethyl, $Bo(C_2H_3)_3$, als farbloses Gas von 1,93 specif. Gewicht, das durch Druck und Kälte flüssig wird. Seine Bildung ist, analog der des Bortriäthyl, durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(3\,C_4H_5O \,.\, BoO_3) + 6\,C_2H_3Zn = 2Bo(C_2H_3)_3 + 6(C_4H_5O \,.\, ZnO).$$

## III. Organische Basen.

480. Die organischen Basen verhalten sich gegen Säuren ähnlich wie das Ammoniak, und sowie letzteres bei Gegenwart von Wasser die Eigenschaften eines Metalloxyds annimmt, kann man auch die organischen Basen mit den Metalloxyden vergleichen. Sie vereinigen sich mit den Säuren zu wahren Salzen, in welchen doppelte Zersetzung mit anderen Salzen, Ausscheidung der schwächeren Säure durch stärkere Säuren, und der schwächeren Basen durch stärkere Basen, wie bei den unorganischen Salzen stattfindet. In dieser Beziehung stimmen sie mit den basischen Oxyden der Metallverbindungen der Alkoholradicale durchaus überein, während die Verbindungen der Alkohole mit Säuren, welché den Salzen nahestehen, doch wesentlich von ihnen verschieden sind.

Sie kommen zum Theil in der Natur fertig gebildet vor, namentlich in den Pflanzen, seltener in den Thieren, sehr viele sind nur künstlich dargestellt worden.

Diejenigen Pflanzenbasen, welche die geröthete Lackmustinctur wieder blau färben, hat man früher organische Alkalien oder Alkaloïde genannt, ein Name, welcher später auf alle organischen Basen ausgedehnt wurde. Die Alkaloïde sind zum Theil giftig und wirken in geringeren Dosen heilkräftig; einige derselben gehören zu den wirksamsten Heilmitteln.

Die in der Natur vorkommenden organischen Basen enthalten sämmtlich Stickstoff, künstlich hat man ausser stickstoffhaltigen Basen auch phosphorhaltige Basen dargestellt, welche ersteren sehr ähnlich sich verhalten.

Die organischen Basen entstehen auf sehr verschiedene

Weise. Bei den künstlich dargestellten stickstoffhaltigen Basen kann man folgende allgemeine Bildungsweisen unterscheiden.

1. Durch directe Vereinigung von Ammoniak mit organischen Verbindungen. Bringt man Senföl, $C_8H_5NS_2$, mit wässerigem Ammoniak zusammen, so krystallisirt nach kurzer Zeit eine organische Base, Thiosinnamin, $C_8H_8N_2S_2 = C_8H_5NS_2 + NH_3$.

Das Aethylenoxyd vereinigt sich beim Vermischen mit wässerigem Ammoniak unter Wärmeentwickelung und bildet verschiedene organische Basen, z B. Diäthylenoxydamin, $C_8H_{11}NO_4 = 2C_4H_4O_2 + NH_3$.

2. Durch Substitution eines Theils oder sämmtlichen Wasserstoffs in dem Ammoniak durch Alkoholradicale.

Aethyljodür, $C_4H_5J$, und Ammoniak geben beim Erwärmen jodwasserstoffsaures Aethylamin, $C_4H_5J + NH_3 = C_4H_7N + HJ$.

Aethylenchlorid, $C_4H_4Cl_2$, und Ammoniak liefern in gleicher Weise chlorwasserstoffsaures Aethylendiamin:

$$C_4H_4Cl_2 + 2NH_3 = C_4H_8N_2 + 2HCl.$$

3. Manche stickstoffhaltige neutrale Verbindungen verwandeln sich beim Erhitzen, oder bei der Behandlung mit Kali, ohne Aenderung der Zusammensetzung, in organische Basen. Das durch Vereinigung von Furfurol mit Ammoniak erhaltene indifferente Furfuramid, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, geht beim Kochen mit Kali in die Base Furfurin, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, über. Das Cyanamid, $C_2H_2N_2$, verwandelt sich beim Erhitzen in das polymere Melamin, $C_6H_6N_6$.

4. Viele stickstoffhaltige Verbindungen geben bei der Einwirkung verschiedener Agentien, namentlich auch in der Wärme, unter Zersetzung organische Basen. Dies findet statt, sowohl mit nicht basischen Verbindungen, als auch mit schon vorher basischen. Das Kreatin, $C_8H_9N_3O_4$, geht beim Kochen mit Säuren in die starke Basis Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2$, über:

$$C_8H_9N_3O_4 = C_8H_7N_3O_2 + 2HO.$$

Das cyansaure Aethyloxyd zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Kohlensäure und Aethylamin:

$$C_4H_5O \cdot C_2NO + 2HO = 2CO_2 + C_4H_7N.$$

Das Senföl verwandelt sich beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser in die organische Basis Sinapolin, $C_{14}H_{12}N_2O_2$:

$$2(C_8H_5NS_2) + 2HO + 6PbO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 4PbS + 2(PbO \cdot CO_2).$$

Der Indigo, $C_{16}H_5NO_2$, liefert mit Kalihydrat destillirt Anilin, $C_{12}H_7N$:

$$C_{16}H_5NO_2 + 4(KO \cdot HO) + 2HO = C_{12}H_7N + 4(KO \cdot CO_2) + 4H.$$

Cyanwasserstoffsäure und die Cyanüre der Alkoholradicale (Nitrile) verwandeln sich in Berührung mit Zink und verdünnten Säuren, unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasserstoff in organische Basen, z. B.:

$$C_2HN + 4H = C_2H_5N \text{ (Methylamin)}.$$

In vielen Fällen kann man die Bildung organischer Basen, aus nicht basischen stickstoffhaltigen Stoffen, bis jetzt nicht so genau verfolgen wie in den angeführten Beispielen, aber die meisten stiokstoffhaltigen Thier- und Pflanzenstoffe liefern bei der trocknen Destillation, oder der Fäulniss, neben Ammoniak auch organische Basen. In dem bei der Gewinnung des Leuchtgases aus Steinkohlen sich abscheidenden Theer sind viele organische Basen enthalten, wie Anilin, Picolin, Chinolin, Petinin, Lutidin u. s. w.

Die organischen Basen selbst geben bei der Einwirkung verschiedener Agentien oft zur Entstehung anderer organischer Basen Veranlassung.

Das Piperin, $C_{34}H_{19}NO_6$, spaltet sich bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge in die Base Piperidin, $C_{10}H_{11}N$, und Piperinsäure, $C_{24}H_{10}H_8$:

$$C_{34}H_{19}NO_6 + 2HO = C_{10}H_{11}N + C_{24}H_{10}O_8.$$

Das Narcotin, $C_{44}H_{23}NO_{14}$, zersetzt sich, bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, in die Basis Cotarnin, $C_{24}H_{13}NO_6$, und in Opiansäure, $C_{20}H_{10}O_{10}$:

$$C_{44}H_{23}NO_{14} + 2O = C_{24}H_{13}NO_6 + C_{20}H_{10}O_{10}.$$

Das Thiosinnamin, $C_8H_8N_2S_2$, verwandelt sich beim Kochen mit Bleioxyd in Sinnamin, $C_8H_6N_2$:

$$C_8H_8N_2S_2 + 2PbO = C_8H_6N_2 + 2PbS + 2HO.$$

Bei der trocknen Destillation liefern viele nicht flüchtige organische Basen andere flüchtige Basen, besonders leicht bei Gegenwart von Alkalien. So liefert das Chinin hierbei Chinolin und Lepidin, das Morphin giebt Methylamin.

Das Leucin, $C_{12}H_{13}NO_4$, zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Kohlensäure und Amylamin:

$$C_{12}H_{13}NO_4 = 2CO_2 + C_{10}H_{13}N.$$

Viele organische Basen vereinigen sich mit Cyan zu neuen basischen Stoffen, oder man kann in ihnen 1, 2 oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpe-

tersäure ($NO_4$), oder Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. ersetzen, ohne dass sie den Charakter von Basen verlieren. Eine jede Basis kann hierdurch als Mutterstoff für eine grosse Anzahl anderer Basen dienen.

Das Anilin, $C_{12}H_7N$, vereinigt sich mit Cyan zu der Basis Cyananilin, $C_{28}H_{14}N_4$:

$$2C_{12}H_7N + 2C_2N = C_{28}H_{14}N_4.$$

Das Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6$, wird durch Behandlung mit Cyan in die Basis Bicyancodeïn, $C_{40}H_{21}N_3O_6$, übergeführt:

$$C_{36}H_{21}NO_6 + 2C_2N = C_{40}H_{21}N_3O_6.$$

Aus dem Anilin lassen sich durch Substitution viele andere organische Basen ableiten, von welchen wir nur einen kleinen Theil hier anführen, nämlich:

Jodanilin . . . . . $C_{12}H_6J\}N$

Bromanilin . . . . . $C_{12}H_6Br\}N$

Chloranilin . . . . . $C_{12}H_6Cl\}N$

Nitranilin . . . . . $C_{12}H_6X\}N$

Aethylanilin . . . . . $C_{12}H_6C_4H_5\}N$

Bibromanilin . . . . . $C_{12}H_5Br_2\}N$

5. Eine häufig und genau untersuchte Entstehungsweise organischer Basen ist die Reduction von Nitroverbindungen. Werden dieselben mit Schwefelwasserstoff, oder besser noch mit metallischem Eisen und verdünnter Essigsäure behandelt, so treten für jedes Aequivalent Untersalpetersäure 4 Aeq. Sauerstoff aus (die sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs vereinigen) und 2 Aeq. Wasserstoff treten dafür ein. Man kann hiernach annehmen, dass die Untersalpetersäure, $NO_4$, in Amid, $NH_2$, verwandelt wird.

Das Nitrobenzol, $C_{12}H_5NO_4$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Eisen und Essigsäure in Anilin:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6H = C_{12}H_7N + 4HO.$$

Das Nitranisol, $C_{14}H_7(NO_4)O_2$, wird durch Schwefelwasserstoff in Anisidin, $C_{14}H_7(H_2N)O_2$, übergeführt.

Enthalten die Nitroverbindungen mehrere Aequivalente Untersalpetersäure, so wird meistens nur 1 Aeq. davon durch

Schwefelwasserstoff zersetzt, und die entstehende Basis ist daher untersalpetersäurehaltig.

Das Binitrobenzol, $C_{12}H_4(NO_4)_2$, wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Nitranilin, $C_{12}H_6(NO_4)N$, verwandelt:

$$C_{12}H_4(NO_4)_2 + 6HS = C_{12}H_6(NO_4)N + 4HO + 6S.$$

Bei der Behandlung mit Eisen und Essigsäure wird aber, indem die Verwandlung sich auch auf das zweite Aequivalent Untersalpetersäure erstreckt, Phenylendiamin, $C_{12}H_8N_2$, gebildet:

$$C_{12}H_4(NO_4)_2 + 12H = C_{12}H_4(NH_2)_2 + 8HO.$$

Die phosphorhaltigen organischen Basen, welche sich zunächst an die entsprechend zusammengesetzten Verbindungen des Arsens, Antimons und Wismuths anschliessen, lassen sich durch Einwirkung der Jodüre der Alkoholradicale auf Phosphormetalle, oder durch Behandlung von Phosphorchlorür mit den Zinkverbindungen der Alkoholradicale darstellen, z. B.:

$$PCa_3 + 3(C_4H_5J) = (C_4H_5)_3P + 3CaJ$$
$$PCl_3 + 3(C_4H_5Zn) = (C_4H_5)_3P + 3ZnCl.$$

## Constitution der organischen Basen.

481. Die stickstoffhaltigen organischen Basen lassen sich in ihrer Zusammensetzungsweise mit dem Ammoniak vergleichen, besonders die sauerstoff- und schwefelfreien. Da sie indessen mehratomige Radicale enthalten können, so ist die Möglichkeit gegeben, dass mehrere Moleküle Ammoniak darin vereinigt enthalten sind. Indem der Wasserstoff des Ammoniaks ganz oder theilweise durch andere Radicale vertreten wird, entstehen organische Basen, unter welchen wir demnach vorerst folgende Classen zu unterscheiden hätten:

Aminbasen oder Amine, leiten sich von 1 Mol. Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs ab, und je nachdem dies mit 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff geschieht, unterscheiden wir, indem $\dot{A}$, $\dot{B}$, $\dot{C}$ einatomige Radicale darstellen:

| Primäre Amine (Amidbasen) | Secundäre Amine (Imidbasen) | Tertiäre Amine (Nitrilbasen) |
|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix}\dot{A}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | $\left.\begin{matrix}\dot{A}\\\dot{B}\\H\end{matrix}\right\}N$ | $\left.\begin{matrix}\dot{A}\\\dot{B}\\\dot{C}\end{matrix}\right\}N$ |
| z. B.: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ | $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$ |
| Aethylamin | Diäthylamin | Methyläthylphenylamin |

Es ist indessen keineswegs nothwendig, dass nur einatomige Radicale darin vorhanden sind; 2 Aeq. Wasserstoff können auch durch ein zweiatomiges Radical, 3 Aeq. Wasserstoff durch ein dreiatomiges Radical vertreten sein, wie folgende Beispiele zeigen:

$\left.\begin{matrix}C_{10}\overset{\cdot\cdot}{H}_{10}\\H\end{matrix}\right\}N$ Piperidin $\quad C_{12}\overset{\cdot\cdot\cdot}{H}_7\}N$ Picolin

secundäre Aminbase — tertiäre Aminbase

Diamine leiten sich von 2 Mol. Ammoniak ab, die durch ein zweiatomiges oder dreiatomiges Radical verbunden sind. Auch hier müssen wieder secundäre, tertiäre und vielleicht noch mehrere Unterabtheilungen zugelassen werden; $\overset{\cdot\cdot}{A}$, $\overset{\cdot\cdot}{B}$, $\overset{\cdot\cdot}{C}$ bezeichnen beliebige zweiatomige Alkoholradicale.

| Primäre Diamine | Secundäre Diamine | Tertiäre Diamine |
|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix}\overset{\cdot\cdot}{A}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | $\left.\begin{matrix}\overset{\cdot\cdot}{A}\\\overset{\cdot\cdot}{B}\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | $\left.\begin{matrix}\overset{\cdot\cdot}{A}\\\overset{\cdot\cdot}{B}\\\overset{\cdot\cdot}{C}\end{matrix}\right\}N_2$ |
| z. B.: $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\cdot\cdot}{H}_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\cdot\cdot}{H}_4\\C_4\overset{\cdot\cdot}{H}_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\cdot\cdot}{H}_4\\C_4\overset{\cdot\cdot}{H}_4\\(C_{12}H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$ |
| Aethylendiamin | Diäthylendiamin | Diäthylendiphenyldiamin |

Auch dreiatomige Radicale können hierbei in den Verbindungen enthalten sein; wie z. B.:

$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{H}_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ Acediamin, $\quad \left.\begin{matrix}C_{10}\overset{\cdot\cdot\cdot}{H}_7\\C_{10}\overset{\cdot\cdot\cdot}{H}_7\end{matrix}\right\}N_2$ Nicotin

sowie ferner neben zweiatomigen Radicalen auch einatomige eintreten können.

Die Triamine, welche sich von 3 Mol. Ammoniak ableiten, die durch dreiatomige (oder auch zweiatomige) Radicale verbunden sind, kennt man bis jetzt sehr unvollständig. Sie leiten sich von der Grundform $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ durch Vertretung des Wasserstoffs durch dreiatomige Alkoholradicale ab.

Endlich hat man einige Beispiele von Tetraminen und Pentaminen, die durch Verdichtung von 4 oder 5 Molekülen Ammoniak zu einem Molekül entstanden sind.

Insofern auch sauerstoff- oder schwefelhaltige Radicale als Vertreter für Wasserstoff in die vorhergehenden Verbindungen sich einführen lassen, können auch sauerstoffhaltige oder schwefelhaltige Basen dem Ammoniak hinsichtlich der Zusammensetzung entsprechen. Zu den organischen Basen rechnet man z. B. den Harnstoff und die zusammengesetzten Harnstoffe, denen man folgende rationelle Formeln giebt:

| $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H.C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ | $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ |
|---|---|---|---|
| Harnstoff | Methylharnstoff | Biäthylharnstoff | Sulfallylharnstoff (Thiosinnamin) |

Die Constitution anderer sauerstoffhaltiger Basen ist noch wenig bekannt, namentlich sind die Radicale der natürlichen organischen Basen noch nicht in andere Typen übergeführt worden, und ihre Annahme somit noch mehr oder weniger willkürlich. Wenn man dem Chinin die Formel $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{24}\overset{VI}{O}_4\end{matrix}\right\}N_2$ giebt, so soll damit nur ausgedrückt sein, dass der Atomcomplex $C_{40}H_{24}O_4$ 6 Atome Wasserstoff in zwei Molekülen Ammoniak vertritt; wir wissen aber gar nicht, ob er aus verschiedenen Radicalen oder einem einzigen besteht.

Die dem Ammoniak hinsichtlich ihrer Zusammensetzung entsprechenden Basen vereinigen sich auch wie dieses mit Wasserstoffsäuren, sowie mit Sauerstoffsäuren. Letztere Verbindungen bestehen aus der Base + Säurehydrat, ohne Abscheidung von Wasser. Aehnlich wie man bei den Verbindungen des Ammoniaks annehmen kann, dass das Ammoniak durch Aufnahme von Wasserstoff in das Radical Ammonium, $NH_4$, übergeht, kann man dasselbe auch bei den organischen Basen

voraussetzen, so dass die Verbindungen sich in folgender Weise auffassen lassen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $NH_3 + HCl$ | $= NH_3 . HCl$ | oder | $(NH_4)Cl$ |
| $NH_3 + HO . NO_5$ | $= NH_3 . HO . NO_5$ | „ | $(NH_4)O . NO_5$ |
| $\underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethyl-amin}} + HCl$ | $= \underbrace{C_4H_7N . HCl}_{\text{chlorwasserstoffsaures Aethylamin}}$ | „ | $\underbrace{(C_4H_8)N . Cl}_{\text{Aethylammonium-chlorür}}$ |
| $\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Phenyl-amin}} + HO . NO_5$ | $= \underbrace{C_{12}H_7N . HO . NO_5}_{\text{salpetersaures Phenylamin}}$ | oder | $\underbrace{(C_{12}H_8)NO . NO_5}_{\text{salpeters. Phenyl-ammoniumoxyd}}$ |

Scheidet man durch Zusatz von Alkalien die Basen aus ihren Salzen ab, so wird Wasser gebildet und die Aminbase tritt wieder unverändert auf.

In der Regel befolgt man bei der Nomenclatur der organischen Basen nicht die Ammoniumtheorie, weil man für jede Base ein eigenthümliches hypothetisches Ammonium annehmen müsste.

Die Diamine können sich im Allgemeinen mit 2 Aeq. Säure vereinigen und werden daher als zweisäurige Basen bezeichnet; sie können indessen auch mit 1 Aeq. Säure (basische) Verbindungen bilden. Es giebt jedoch auch andere Diamine, die nur mit 1 Aeq. Säure sich vereinigen, und derhalb als einsäurige Diamine bezeichnet werden.

Die Triamine können mit 3 Aeq. Säure sich vereinigen, und sie werden alsdann als dreisäurige Basen bezeichnet. Diese geben jedoch auch mit 1 oder 2 Aeq. Säure (basische) Salze. Andere Triamine vereinigen sich indessen nur mit 1 oder 2 Aeq. Säure, weshalb man sie einsäurige oder zweisäurige Triamine nennt.

## Ammoniumbasen.

482. Verschieden von den oben betrachteten Aminbasen verhalten sich gewisse sauerstoffhaltige Basen, welche in ihrer Zusammensetzung dem hypothetischen Ammoniumoxydhydrat entsprechen und daher Ammoniumbasen genannt wurden. Ihre Formel lässt sich von der des Ammoniumoxydhydrats durch Vertretung von 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. organische Radicale ableiten. Man kann hierbei folgende Schemata wählen:

Ammoniumoxydhydrat . . . . $HO.(NH_4)O$ oder $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Teträthylammoniumoxydhydrat $HO.N(C_4H_5)_4O$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Diese Basen lassen sich unzersetzt aus ihren Salzen abscheiden, zerfallen aber bei mehr oder weniger starkem Erwärmen in eine tertiäre Aminbase (Nitrilbase) und Oxydhydrat oder Zersetzungsproducte desselben.

Das Teträthylammoniumoxydhydrat zerfällt beim Erhitzen in Triäthylamin, Aethylen und Wasser:

$$HO.N(C_4H_5)_4O = N(C_4H_5)_3 + C_4H_4 + 2HO.$$

Mit den Säurehydraten oder Wasserstoffsäuren vereinigen sie sich unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{HO.N(C_4H_5)_4O}_{\text{Teträthylammoniumoxydhydrat}} + HO.NO_5 = \underbrace{N(C_4H_5)_4O.NO_5}_{\text{salpeters. Teträthylammoniumoxyd}} + 2HO$$

$$\underbrace{HO.N(C_4H_5)_4O}_{\text{Teträthylammoniumoxydhydrat}} + HCl = \underbrace{N(C_4H_5)_4Cl}_{\text{Teträthylammoniumchlorür}} + 2HO$$

Die Diaminbasen vereinigen sich mit 2 oder 4 Aeq. Wasser (oder Oxydhydraten) und besitzen in diesen Verbindungen eine grosse Beständigkeit.

Das Nicotin, $\left.\begin{matrix}C_{10}\overset{II}{H}_7\\C_{10}\overset{II}{H}_7\end{matrix}\right\}N_2$, lässt sich in die Ammoniumbase,

$\left.\begin{matrix}C_{10}\overset{II}{H}_7\\C_{10}\overset{II}{H}_7\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ $\left.\begin{matrix}\\\\\\\end{matrix}\right\}O_4$, Aethylnicotin, verwandeln, welche mit 2 Aeq. Säure sich vereinigt. Das Chinin, $\left.C_{40}\overset{VI}{H}_{24}O_4\right\}N_2$, vereinigt sich nur mit 2 Aeq. Oxydhydrat zu Aethylchinin,

$$\left.\begin{matrix}C_{40}H_{24}O_4\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N_2 \left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}O_2$$

483. Wir müssen, ausser den Ammoniakbasen und den oben beschriebenen Ammoniumbasen, noch eine Classe von Basen unterscheiden, welche wie letztere Stickstoff und Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthalten, oder dadurch von ihnen unterschieden sind, dass sie beim Erhitzen nicht in Ammoniakbasen und Wasser oder Oxydhydrate zerfallen und ausserdem mit Säuren sich in der Art der Ammoniakbasen vereinigen. Wir rechnen hierher das Glycocoll und dessen Homologe, sowie die kürzlich entdeckten Aethylenoxydammoniake, deren rationelle Formeln sich in folgender Weise darstellen lassen:

| Glycocoll | Typus | Diäthylenoxydammoniak | Typus |
|---|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_4\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_4\end{matrix}$ |

Bei der Vereinigung dieser Basen mit Säurehydraten oder Wasserstoffsäuren wird kein Wasser abgeschieden, indem folgende Verbindungen entstehen:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix} + HCl \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_4\end{matrix} + HCl$$

chlorwasserstoffsaures Glycocoll — chlorwasserstoffsaures Diäthylenoxydammoniak

## Charakteristik obiger Classen.

484. Es ist nicht immer leicht bei den in der Natur fertig gebildeten Basen zu erkennen, zu welcher der oben aufgestellten Abtheilungen der Ammoniakbasen sie gehören, da man meistens die Radicale derselben nicht genauer kennt.

Zuerst ist ihr Molekül festzustellen, oder zu entscheiden, ob die Base zu den Monaminbasen, Diaminbasen oder Triaminbasen zu rechnen ist. Bei unzersetzt flüchtigen Basen ist die Dampfdichte eins der wesentlichsten Kennzeichen derselben, insofern die durch 4 Aeq. Volume Dampf ausgedrückte Menge das Molekül bildet. Für das Nicotin hat man die Formeln $C_{10}H_7N$ und $C_{20}H_{14}N_2$ vorgeschlagen; da letztere Formel 4 Vol. Dampf entspricht, so muss sie als das Molekül des Nicotins bezeichnend angesehen werden.

Die Monaminbasen vereinigen sich mit 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure, und dieses Salz bildet mit Platinchlorid ($PtCl_2$) ein Doppelsalz. Die Diaminbasen vereinigen sich zwar häufig auch mit 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure, können aber auch mit 2 Aeq. Chlorwasserstoffsäure sich verbinden und alsdann auch mit 2 Aeq. Platinchlorid Doppelsalze bilden. Das Chinin, dessen Molekül $C_{40}H_{24}N_2O_4$ beträgt, vereinigt sich mit HCl, sowie auch mit 2HCl zu krystallinischen Salzen. Von dem Acediamin, $C_4H_6N_2$, kennt man dagegen nur die Verbindung $C_4H_6N_2 . HCl$, sowie ein Doppelsalz $C_4H_6N_2 . HCl + PtCl_2$. Dass dem Chinin aber die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ und nicht die halbirte Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, welche früher gewöhnlich angenommen war, zukommt, ergiebt sich daraus, dass die daraus dargestellte Ammoniumbase Aethylchinin die Formel $C_{44}H_{30}N_2O_6 = C_{40}H_{24}N_2O_4 + C_4H_6O_2$ hat.

Nachdem das Molekül der Base festgestellt ist, hat man zu entscheiden, ob dieselbe zu den primären, secundären oder tertiären Basen gehört. Wir wollen hierbei zuerst die Monaminbasen genauer betrachten:

Die tertiären Monaminbasen (Nitrilbasen) enthalten keinen typischen Wasserstoff mehr; sämmtlicher Wasserstoff des Ammoniaks ist durch organische Radicale vertreten. Behandelt man diese Basen mit Aethyljodür in der Wärme, so vereinigt es sich damit unter Bildung des Jodürs einer Ammoniumbase.

Das Picolin, $C_{12}H_7N$, giebt mit Jodäthyl behandelt Aethylpicolinjodür, $C_{16}H_{12}NJ = C_{12}H_7N + C_4H_5J$, woraus durch Silberoxyd die Ammoniumbase Aethylpicolin, $C_{16}H_{13}NO_2$, abgeschieden wird. Man schliesst hieraus, dass das Picolin eine tertiäre Aminbase (Nitrilbase) ist.

Die secundären Aminbasen (Imidbasen) enthalten noch 1 Aeq. typischen Wasserstoff, welcher sich bei Behandlung mit Jodäthyl durch Aethyl vertreten lässt, wodurch eine tertiäre Aminbase entsteht.

Das Piperidin, $C_{10}H_{11}N$, giebt mit Aethyljodür jodwasserstoffsaures Aethylpiperidin, $C_{14}H_{15}N + HJ = C_{10}H_{11}N + C_4H_5J$. Durch Kali wird daraus Aethylpiperidin frei, welches bei abermaliger Behandlung mit Aethyljodür die Ammoniumbase Diäthylpiperidin, $C_{18}H_{21}NO_2$, liefert. Das Piperidin muss hiernach als secundäre Aminbase betrachtet werden.

Die primären Aminbasen (Amidbasen) enthalten noch 2 Aeq.

typischen Wasserstoff; sie geben bei der Behandlung mit Aethyljodür zuerst, unter Vertretung von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl, eine secundäre Aminbase, und diese kann weiter in eine tertiäre Aminbase, zuletzt in eine Ammoniumbase verwandelt werden.

Das Anilin, $C_{12}H_7N$, liefert mit Aethyljodür erwärmt, zuerst jodwasserstoffsaures Aethylanilin, $C_{16}H_{11}N.HJ$, woraus durch Kali Aethylanilin abgeschieden wird. Das Aethylanilin geht bei gleicher Behandlung in Diäthylanilin, $C_{20}H_{15}N$, über, welches endlich die Ammoniumbase Triäthylanilin, $C_{24}H_{21}NO_2$, giebt.

Das Anilin erweist sich hiernach als primäre Aminbase wodurch es von dem isomeren Picolin (tertiäre Aminbase) wesentlich verschieden ist.

Die primären Diaminbasen enthalten noch 4 Aeq. typischen Wasserstoff, der sich nach dem vorher angegebenen Verfahren durch Alkoholradicale vertreten lässt. Nach den bis jetzt vorliegenden, wenig zahlreichen Versuchen, werden hierbei meist je 2 Aeq. Wasserstoff durch je 2 Aeq. Alkoholradicale ersetzt. Das Aethylendiamin, $(C_4H_4)H_2H_2N_2$, liefert mit Aethyljodür zuerst Diäthyläthylendiamin, $(C_4H_4)(C_4H_5)_2H_2N_2$, dieses weiter Teträthyläthylendiamin, $(C_4H_4)(C_4H_5)_4N_2$, welches sämmtlich flüchtige Ammoniakbasen sind. Bei abermaliger Behandlung mit Aethyljodür erhält man aus letzterer Base die Jodverbindung einer nicht flüchtigen Ammoniumbase, $(C_4H_4)(C_4H_5)_6N_2J_2$.

Das Diäthylendiamin, $(C_4H_4)_2H_2N_2$, giebt bei der gleichen Behandlung nur eine flüchtige Ammoniakbase, Diäthyldiäthylendiamin, $(C_4H_4)_2(C_4H_5)_2N_2$, und dieses geht weiter in die Jodverbindung der nicht flüchtigen Ammoniumbase, $(C_4H_4)_2(C_4H_5)_4J_2$, über.

Wir haben auch hier in dem Aethyljodür (oder den Jodüren anderer Alkoholradicale) ein Mittel, die Anzahl des in den Basen vorhandenen typischen Wasserstoffs zu ermitteln.

Wir werden die stickstoffhaltigen organischen Basen in folgender Ordnung beschreiben:

1. Sauerstoff- und schwefelfreie Basen;
2. Sauerstoffhaltige Basen;
3. Schwefelhaltige Basen.

Hieran schliessen sich die phosphorhaltigen Basen an.

## 1. Sauerstoff- und schwefelfreie Basen.

485. Die Radicale dieser Basen enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff, zuweilen auch Stickstoff. Die Ammoniakbasen, welche hierher gehören, sind daher frei von Sauerstoff und Schwefel, die Ammoniumoxydbasen, welche daraus sich ableiten, enthalten dagegen im freien Zustande Sauerstoff, doch ausserhalb des Radicals; die Verbindungen der Ammoniumoxydbasen mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff sind dagegen gleichfalls frei von Sauerstoff.

Diese Basen enthalten in einem Molekül meistens 1 Aeq. Stickstoff, doch kennt man auch Basen mit 2, 3 oder selbst 6 Aeq. Stickstoff. Die Constitution der letzteren Basen ist noch ungenügend bekannt.

Die Mehrzahl der hierher gehörigen Basen ist künstlich dargestellt worden und nur wenige kommen in der Natur fertig gebildet vor.

---

### Basen der Reihe: $C_{2n} H_{2n+3} N$.

486. Hierher gehören alle die Basen, welche neben Wasserstoff nur die Radicale Methyl, Aethyl, Butyl, Amyl u. s. w. enthalten, also die Radicale der den fetten Säuren entsprechenden Alkohole.

Sie zeigen eine allgemeine Entstehung, welche wir näher betrachten wollen, nämlich aus Ammoniak und den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale. Erhitzt man concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade, so entsteht zuerst jodwasserstoffsaures Aethylamin:

$$C_4 H_5 J + N H_3 = C_4 H_7 N . HJ.$$

Scheidet man hieraus das Aethylamin durch Kali ab, und kocht es von Neuem mit Jodäthyl, so bildet sich jodwasserstoffsaures Diäthylamin:

$$C_4 H_7 N + C_4 H_5 J = C_8 H_{11} N . HJ.$$

Das Diäthylamin, von Neuem mit Jodäthyl erhitzt, geht in jodwasserstoffsaures Triäthylamin über:

$$C_6H_{11}N + C_4H_5J = C_{12}H_{15}N \,.\, HJ.$$

Das Triäthylamin vereinigt sich endlich noch mit Jodäthyl zu Jodteträthylammonium:

$$C_{12}H_{15}N + C_4H_5J = C_{16}H_{20}NJ.$$

Umgekehrt kann man von den Ammoniumbasen ausgehend die flüchtigen Ammoniakbasen erhalten. Wird nämlich das chlorwasserstoffsaure Salz destillirt, so tritt ein Chlorür des Alkoholradicals aus und man erhält die niedere Stufe der Basen:

Teträthylammoniumchlorür $(C_4H_5)_4NCl = C_4H_5Cl + (C_4H_5)_3N$ (Triäthylamin)

Triäthylammoniumchlorür $(C_4H_5)_3HNCl = C_4H_5Cl + (C_4H_5)_2HN$ (Diäthylamin)

Diäthylammoniumchlorür $(C_4H_5)_2H_2NCl = C_4H_5Cl + (C_4H_5)H_2N$ (Aethylamin)

Aethylammoniumchlorür . $(C_4H_5)H_3NCl = C_4H_5Cl + H_3N$

Gleichzeitig finden aber noch weitere Zersetzungen statt, so dass das Destillat stets verschiedene Producte enthält.

Diese Basen bilden sich auch beim Erhitzen von Salmiak oder Jodammonium mit den Alkoholen (in zugeschmolzenen Röhren) auf 400°.

Sie kommen zum grossen Theil in dem Steinkohlentheeröl und in dem bei der trocknen Destillation thierischer Stoffe auftretenden Oel vor.

Diese Basen zeigen häufig Isomerie, und zwar besonders, wenn sie eine grössere Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten. Die Base $C_6H_9N$ kann z. B. sein:

Propylamin . . . . . $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_6H_9N;$

oder Methyläthylamin . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N = C_6H_9N;$

oder Trimethylamin . . . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N = C_6H_9N.$

Wir haben diese organischen Basen in drei Abtheilungen gebracht, nämlich:

a) in primäre (Amidbasen), bestehend aus H . H . R . N (wenn R, R', R'' Alkoholradicale bezeichnen);

b) secundäre (Imidbasen), bestehend aus H . R' . R . N

c) tertiäre (Nitrilbasen), bestehend aus R'' . R' . R . N.

Hieran schliessen sich d) die Ammoniumbasen der Alkoholradicale von der allgemeinen Formel:

$$C_{2n}H_{2n+4}NO + HO = {}^{C_{2n}H_{2n+4}\,N}_{H}\Big\}O_2.$$

Da diese Basen oft gleichzeitig neben einander bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodüre oder Bromüre der Alkoholradicale entstehen, so ist es von Wichtigkeit, sie von einander trennen zu können. Man kann hierzu das verschiedene Verhalten der primären, secundären und tertiären Monamine gegen Oxalsäure-Aether benutzen. Dieser wird, z. B. durch Methylamin in leicht lösliches Dimethyloxamid verwandelt, durch Dimethylamin aber in Dimethyloxaminsäureäther übergeführt, während Trimethylamin unverändert bleibt.

Man hat hier folgende Gleichungen:

$$\text{Oxaläther}\ {}^{C_4O_4}_{(C_4H_5)_2}\Big\}O_4 + 2\,{}^{C_2H_3}_{H_2}\Big\}N = 2\,{}^{C_4H_5}_{H}\Big\}O_2 + {}^{C_4O_4}_{(C_2H_3)_2}_{H_2}\Big\}N_2$$

(Dimethyloxamid)

$${}^{C_4O_4}_{(C_4H_5)_2}\Big\}O_4 + {}^{(C_2H_3)_2}_{H}\Big\}N = {}^{C_4H_5}_{H}\Big\}O_2 + {}^{C_4O_4}_{(C_2H_3)_2}_{C_4H_5}\Big\}{}^{N}_{O_2}$$

(Dimethyloxaminsäureäther)

Bei der Destillation geht das Trimethylamin allein über; aus dem Rückstande lässt sich durch kaltes Wasser das Dimethyloxamid ausziehen, wobei Dimethyloxaminsäureäther ungelöst bleibt. Das Dimethyloxamid liefert hierauf bei der Destillation mit Kalihydrat Methylamin (und oxalsaures Kali):

$${}^{C_4O_4}_{(C_2H_3)_2}_{H_2}\Big\}N_2 + 2\,{}^{K}_{H}\Big\}O_2 = 2\,{}^{C_2H_3}_{H_2}\Big\}N + {}^{C_4O_4}_{K_2}\Big\}O_4$$

Der Dimethyloxaminsäureäther dagegen zerfällt bei der Destillation mit Kalihydrat in Dimethylamin, Alkohol und oxalsaures Kali:

$${}^{C_4O_4}_{(C_2H_3)_2}_{C_4H_5}\Big\}{}^{N}_{O_2} + 2\,{}^{K}_{H}\Big\}O_2 = {}^{(C_2H_3)_2}_{H}\Big\}N + {}^{C_4H_5}_{H}\Big\}O_2 + {}^{C_4O_4}_{K_2}\Big\}O_4.$$

### a. Primäre Aminbasen (Amidbasen).

487. Ausser der vorhin angeführten allgemeinen Entstehungsweise dieser Basen aus Ammoniak und den Jodverbindungen der Alkoholradicale kennt man noch eine andere, nur den Amidbasen eigenthümliche, nämlich aus den Cyansäure-Aethern. Sowie das Cyansäurehydrat mit Kalihydrat in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, so zerlegen sich die Cyansäure-Aether in Kohlensäure und Amidbasen:

$$H\,O\,.\,C_2NO + 2HO = 2CO_2 + N\,H_3$$
$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2NO}_{\text{Cyansäure-Aether}} + 2HO = 2CO_2 + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}}$$

Sie bilden sich bei der Zersetzung der salpetersauren Aether mit wässerigem Ammoniak; aus salpetersaurem Aethyloxyd erhält man hierbei Aethylamin.

Einzelne dieser Amidbasen entstehen aber ausserdem noch in sehr vielen Fällen, z. B. bei der trocknen Destillation thierischer oder vegetabilischer Stoffe, beim Erhitzen von Alkaloiden mit Kalihydrat u. a. m., welche wir bei den einzelnen Fällen anführen werden. Man kennt folgende Glieder dieser Reihe:

| | |
|---|---|
| Methylamin . . . . . | $C_2H_5N$ |
| Aethylamin . . . . . | $C_4H_7N$ |
| Propylamin . . . . . | $C_6H_9N$ |
| Butylamin . . . . . | $C_8H_{11}N$ |
| Amylamin . . . . . | $C_{10}H_{13}N$ |
| Caprylamin . . . . . | $C_{16}H_{19}N$ |

Methylamin: $C_2H_5N = C_2H_3\,.\,H_2N.$

488. Das Methylamin entsteht bei der Zersetzung des cyansauren Methyloxyds mit Kali, bei der Behandlung von Jodmethyl mit Ammoniak, sowie ausserdem bei der Zersetzung des Methylharnstoffs ($C_4H_6N_2O_2$) mit Kali:

$$C_4H_6N_2O_2 + 2(HO\,.\,KO) = 2(KO\,.\,CO_2) + NH_3 + C_2H_5N$$

Es entsteht durch Behandlung von Blausäure mit Zink und verdünnter Salzsäure:

$$C_2NH + 4H = C_2H_5N$$

ferner beim Erhitzen verschiedener Alkaloïde mit Kali, z. B. Caffeïn, Theobromin, Kreatinin, Morphin und Codeïn. Es findet sich in dem Steinkohlentheeröl und dem Thieröl.

Zur Darstellung des Methylamins in reinem Zustande bindet man dasselbe zuerst an Chlorwasserstoffsäure und mischt das trockne chlorwasserstoffsaure Methylamin in einer Retorte mit Aetzkalk. Das Methylamin entweicht als ein farbloses, durchsichtiges Gas, welches über Quecksilber aufgefangen werden muss. Einige Grade unter Null erkaltet, wird es flüssig; es riecht fast wie Ammoniak, doch erinnert der Geruch an faule Fische. Seine Dampfdichte ist 1,08, wonach das Aequivalent desselben im Dampfzustande 4 Volume einnimmt. Es reagirt alkalisch wie Ammoniak und bildet mit Salzsäure-Dämpfen starke weisse Nebel. Es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit gelblicher Flamme, wodurch es von dem Ammoniak sich unterscheidet. Von Wasser wird es in grösserer Menge aufgenommen wie irgend ein anderes Gas; ein Volum Wasser absorbirt bei 12° 1150 Volume Methylamingas. Die wässerige Lösung fällt alle Metalloxydlösungen wie das Ammoniak. Zinksalze und Kupferoxydsalze geben einen in überschüssigem Methylamin löslichen Niederschlag; der in Kadmium-, Nickel- und Kobaltlösungen erzeugte Niederschlag löst sich in überschüssigem Methylamin nicht auf (Unterschied von Ammoniak).

Durch Jod (und ähnlich durch Chlor und Brom) wird aus der Lösung von Methylamin granatrothes Bijodmethylamin, $C_2H_3J_2N$, gefällt, während die Lösung jodwasserstoffsaures Methylamin enthält:

$$3(C_2H_5N) + 4J = C_2H_3J_2N + 2(C_2H_5N \cdot HJ).$$

Beim Erhitzen mit Kalium zersetzt es sich vollständig in Cyankalium und Wasserstoff; 4 Volume Methylamin liefern hierbei 10 Volume Wasserstoffgas, $C_2H_5N + K = K.C_2N + H_5$. Das Methylamin bildet mit den Säuren neutrale, leicht lösliche Salze. Das chlorwasserstoffsaure Methylamin, $C_2H_5N.HCl$, krystallisirt in grossen farblosen Blättern, die an feuchter Luft zerfliessen. Es schmilzt etwas über 100° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt. Mit Platinchlorid giebt es ein in goldgelben Schuppen krystallisirendes Doppelsalz, $C_2H_5N.HCl + PtCl_2$, das in heissem Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol ist. Methylamin-Goldchlorid, $C_2H_5N.HCl + AuCl_3$, krystallisirt in schönen goldgelben Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Das schwefel-

saure Methylamin, $C_2H_5N.HO.SO_3$, und das salpetersaure Methylamin, $C_2H_5N.HO.NO_5$, sind in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Letzteres Salz löst sich auch in Alkohol.

Das Methylamin bildet mit Platinchlorür ähnliche Basen wie das Ammoniak. Platinchlorür verwandelt sich beim Kochen mit Methylaminlösung in ein gelbes Pulver, $PtCl.C_2H_5N$. Kocht man dasselbe mit überschüssigem Methylamin, so löst es sich auf und beim Abdampfen krystallisirt chlorwasserstoffsaures Platinmethylamin:

$$C_4H_9PtN_2.HCl = \left.\begin{matrix} C_2 & H_5 & N \\ C_2 & \left(\begin{matrix} H_4 \\ Pt \end{matrix}\right) & N \end{matrix}\right\} HCl.$$

Aethylamin: $C_4H_7N = C_4H_5.H_2N$.

489. Das Aethylamin entsteht aus Alkohol und Ammoniakverbindungen auf verschiedene Weise, die wir schon früher angeführt haben. Es bildet sich auch bei der Destillation von Alanin mit Kalk; ferner aus Cyanmethyl durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure. Man stellt es, wie das Methylamin, durch Erwärmen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Kalk dar. Es ist eine leicht bewegliche, bei + 18° siedende Flüssigkeit von durchdringend ammoniakalischem Geruch, die mit Wasser in jedem Verhältniss sich mischen lässt. Sein specif. Gewicht ist 0,696 bei 8°, und seine Dampfdichte 1,577. Es verhält sich gegen Metalllösungen wie das Methylamin, doch löst es, im Ueberschuss angewendet, die aus Alaunlösung zuerst gefällte Thonerde wieder auf. Das Aethylamin treibt aus Ammoniaksalzen beim Erwärmen das Ammoniak vollständig aus.

Leitet man Chlorgas in eine verdünnte Aethylaminlösung, so scheidet sich Dichloräthylamin, $C_4H_5Cl_2N$, als eine schwere gelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch ab, die bei 91° siedet, während in der Lösung chlorwasserstoffsaures Aethylamin gelöst bleibt:

$$3(C_4H_7N) + 4Cl = C_4H_5Cl_2N + 2(C_4H_7N.HCl).$$

Aehnlich verhalten sich Brom und Jod.

Das chlorwasserstoffsaure Aethylamin, $C_4H_7N.HCl$, krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Blättern, die bei 80° schmelzen und bei 320° sieden. In Alkohol, selbst in äther-

haltigem, ist es löslich, und hierdurch leicht von Salmiak zu trennen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet dasselbe ein in orangegelben Tafeln (Rhomboëdern) krystallisirendes Doppelsalz, $C_4H_7N \cdot HCl + PtCl_2$, das in Wasser, weniger in Alkohol löslich ist. Aehnliche Doppelsalze bildet es mit Quecksilber- und Goldchlorid. Ersteres hat die Formel $C_4H_7N \cdot HCl + HgCl$; letzteres, welches in goldgelben Prismen krystallisirt, ist $C_4H_7N \cdot HCl + AuCl_3$.

Mit Kohlensäuregas bildet das Aethylamin eine schneeweisse Masse von wasserfreiem kohlensaurem Aethylamin, $C_4H_7N \cdot CO_2$, die aus Chlorbariumlösung erst nach einiger Zeit kohlensauren Baryt fällt.

Das schwefelsaure Aethylamin krystallisirt nicht, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das salpetersaure Aethylamin ist zerfliesslich.

Gegen Platinchlorür verhält sich das Aethylamin wie das Ammoniak. Es bildet damit zuerst Aethylaminplatinchlorür, $C_4H_7N \cdot PtCl$, welches beim Kochen mit überschüssigem Aethylamin sich löst, worauf beim Eindampfen chlorwasserstoffsaures Platinäthylamin, $C_4H_7N \cdot C_4H_6PtN \cdot HCl + 2HO$, krystallisirt.

### Propylamin: $C_6H_9N = C_6H_7 \cdot H_2N$.

490. Es wurde bis jetzt nur aus Cyanäthyl durch Behandlung mit Zink und Salzsäure erhalten. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich ammoniakalischem Geruch, die bei 50° siedet. In Wasser ist es leicht löslich. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet es krystallinische, sehr zerfliessliche Salze.

### Butylamin: $C_8H_{11}N = C_8H_9 \cdot H_2N$.

491. Es ist in dem bei der Destillation von Knochen entstehenden Oel (Thieröl) enthalten, und wurde auch durch Zersetzung von Cyansäure-Butyläther mit Kali als eine farblose bei 70° siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit erhalten.

### Amylamin: $C_{10}H_{13}N = C_{10}H_{11} \cdot H_2N$.

492. Das Amylamin besitzt dieselben Bildungsweisen wie das Aethylamin. Es entsteht auch bei der trocknen Destillation von Leucin (auch Wolle) mit Kali. Es ist eine leichte,

farblose, sehr ätzende Flüssigkeit von 0,750 specif. Gewicht, die bei 95° siedet und mit leuchtender Flamme verbrennt, wenn man sie anzündet. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, die sich gegen Metallsalze wie das Aethylamin verhält. An der Luft zieht es Kohlensäure an und verwandelt sich in krystallinisches kohlensaures Amylamin.

Das chlorwasserstoffsaure Amylamin, $C_{10}H_{13}N.HCl$, bildet weisse, fettig anzufühlende Schuppen, die in Wasser und in Alkohol löslich sind. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in goldgelben Blättern krystallisirendes, in warmem Wasser lösliches Doppelsalz, $C_{10}H_{13}N \cdot HCl + PtCl_2$.

---

## Secundäre Aminbasen (Imidbasen).

493. Diese Basen enthalten 2 Aeq. Alkoholradicale und 1 Aeq. Wasserstoff mit Stickstoff verbunden (die hypothetische Verbindung HN nannte man Imid). Man kennt in dieser homologen Reihe nur wenige Glieder, wir führen an:

Dimethylamin . . . $C_2H_3 \cdot C_2H_3 \cdot H \cdot N$
Diäthylamin . . . . $C_4H_5 \cdot C_4H_5 \cdot H \cdot N$
und das Diamylamin . . . . $C_{10}H_{11} \cdot C_{10}H_{11} \cdot H \cdot N$

### Dimethylamin: $C_4H_7N = (C_2H_3)_2HN$.

494. Diese dem Aethylamin isomere Base entsteht bei der Behandlung von Methylamin mit Methyljodür, wobei jedoch gleichzeitig Trimethylamin und besonders reichlich Teträthylammoniumjodür sich bildet, die man, wie (486) angegeben, von einander trennt.

Das Dimethylamin ist eine zwischen 8 und 9° siedende Flüssigkeit von ammoniakartigem Geruch; es löst sich leicht in Wasser; mit Platinchlorid bildet es ein in schönen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Es soll auch bei der Destillation von zweifach-schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak mit Aetzkalk sich bilden.

Diäthylamin: $C_8H_{11}N = (C_4H_5)_2HN$.

495. Man stellt es durch Erwärmen von Aethylamin mit Bromäthyl dar, wobei das bromwasserstoffsaure Biäthylamin, $C_8H_{11}N \cdot HBr$, in gelben Nadeln sich abscheidet:

$$C_4H_7N + C_4H_5Br = C_8H_{11}N \cdot HBr.$$

Die durch Kali abgeschiedene Base ist eine sehr flüchtige, bei 57° siedende, leicht entzündliche, in Wasser sehr lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Sie ist mit dem Butylamin, $C_8H_{11}N$, metamer, welches als Amidbase, $C_8H_9 \cdot H_2N$, geschrieben wird.

Diamylamin: $C_{20}H_{23}N = (C_{10}H_{11})_2HN$.

496. Bei mehrtägigem Erhitzen von Amylamin mit Bromamyl erhält man eine feste Masse von bromwasserstoffsaurem Diamylamin, $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{11}Br = C_{20}H_{23}N \cdot HBr$. Die durch Kali aus diesem Salz abgeschiedene Basis ist eine ölartige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei 170° siedet und mit Säuren schwerlösliche Salze bildet.

---

### c. Tertiäre Aminbasen (Nitrilbasen).

497. Die Nitrilbasen enthalten 3 Aeq. Alkoholradicale mit 1 Aeq. Stickstoff verbunden.

Trimethylamin: $C_6H_9N = (C_2H_3)_3N$.

498. Das Trimethylamin wurde bis jetzt nur in der Häringslake mit Bestimmtheit nachgewiesen, doch ist es sehr wahrscheinlich, dass die aus Codeïn und Narcotin, durch Behandlung mit Kalihydrat, sowie die aus dem stinkenden Gänsefuss (*Chenopodium vulvaria*) und aus Harn erhaltenen Basen, welche man Propylamin nannte, gleichfalls Trimethylamin sind. Künstlich bildet es sich bei der Behandlung von Dimethylamin und Jodmethyl:

$$C_4H_7N + C_2H_3J = C_6H_9N \cdot HJ.$$

Es ist eine in Wasser leicht lösliche, bei 9,3° siedende Flüssigkeit, die stark nach Häringen riecht. Mit Salzsäure bildet es ein in Nadeln krystallisirendes zerfliessliches Salz.

Triäthylamin: $C_{12}H_{15}N = (C_4H_5)_3N$.

499. Diese Base wird leicht durch Behandlung von Diäthylamin mit Bromäthyl erhalten, wobei nach kurzem Sieden die Flüssigkeit zu faserigen Krystallen von bromwasserstoffsaurem Triäthylamin, $C_{12}H_{15}N \cdot HBr$, erstarrt:

$$C_8H_{11}N + C_4H_5Br = C_{12}H_{15}N \cdot HBr.$$

Durch Destillation mit Kali erhält man aus der Bromwasserstoffverbindung die freie Base als eine farblose, leichte, starkalkalische Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist.

Methyläthylamylamin:
$C_{16}H_{19}N = C_2H_3 \cdot C_4H_5 \cdot C_{10}H_{11} \cdot N$.

500. Das Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat (501) zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Wasser, ölbildendes Gas und Methyläthylamylamin:

$$C_2H_3(C_4H_5)_2C_{10}H_{11} \cdot NO \cdot HO = C_2H_3 \cdot C_4H_5 \cdot C_{10}H_{11} \cdot N + C_4H_4 + 2HO.$$

Es ist ein farbloses, in Wasser ziemlich lösliches Oel von aromatischem Geruch und Geschmack und alkalischer Reaction, das bei 135° siedet. Das Platindoppelsalz der Basis,

$$C_{16}H_{19}N \cdot HCl + PtCl_2,$$

ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Behandelt man die Nitrilbasen in zugeschmolzenen Röhren mit den Jodverbindungen des Methyls, Aethyls oder Amyls, so vereinigen sich beide zu den Jodverbindungen der Ammoniumbasen.

---

## d. Ammoniumbasen.

501. Diese Basen enthalten 4 Aeq. Alkoholradicale in Verbindung mit 1 Aeq. Stickstoff, im freien Zustande vereinigt mit 1 Aeq. Wasserstoff und 2 Aeq. Sauerstoff. Sie entstehen sehr leicht aus den Nitrilbasen durch Behandlung mit den Jodüren der Alkoholradicale, indem die Mischung beim Erwärmen krystallinisch erstarrt.

Man kennt folgende hierher gehörige Basen:

Tetramethylammoniumoxydhydrat

$$(C_2H_3)_4NO + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4N\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

Teträthylammoniumoxydhydrat

$$(C_4H_5)_4NO + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

Tetramylammoniumoxydhydrat

$$(C_{10}H_{11})_4NO + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}(C_{10}H_{11})_4N\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat

$$(C_2H_3)(C_4H_5)_2(C_{10}H_{11})NO + HO \text{ od. } \left.\begin{matrix}(C_2H_3)(C_4H_5)_2(C_{10}H_{11})N\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

Triäthylamylammoniumoxydhydrat

$$(C_4H_5)_3(C_{10}H_{11})NO + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3(C_{10}H_{11})N\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Wir beschreiben nur die

### Teträthylammoniumverbindungen.

502. Erwärmt man eine Mischung von Triäthylamin und Jodäthyl im Wasserbade, so erhitzt sie sich einen Augenblick heftig und erstarrt hierauf zu einer weissen Masse von Jodteträthylammonium, $C_{12}H_{15}N + C_4H_5J = C_{16}H_{20}NJ$. Die Jodverbindung ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt beim Verdunsten in grossen Krystallen, die beim Erhitzen schmelzen und hierauf wieder in Jodäthyl und Triäthylamin zerfallen. Durch Kalilauge wird dasselbe auch bei dem Erhitzen nicht verändert. Behandelt man die Jodverbindung dagegen mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab und die nun stark alkalisch reagirende Flüssigkeit enthält Teträthylammoniumoxydhydrat, $C_{16}H_{20}NO.HO$, gelöst. Durch Verdunsten der Lösung im leeren Raum erhält man dieses Oxyd mit Wasser verbunden in haarfeinen Krystallen, welche äusserst leicht zerfliessen. Das Teträthylammoniumoxyd besitzt in verdünnter Lösung einen bitteren Geschmack, der zugleich scharf wie der von Kali ist. Die concentrirte Lösung riecht wie Kalilauge, greift die Haut an, verseift Fette und verhält sich gegen die Metalllösungen wie die Alkalien (nur löst sie nicht Chromoxyd auf). Durch Kaliumamalgam oder den galvanischen Strom wird die Base nicht zersetzt. Beim Erhitzen der trocknen Base, selbst schon bei 100°, zerfällt sie in Wasser, Triäthylamin und ölbildendes Gas:

$$C_{16}H_{20}NO.HO = C_{12}H_{15}N + C_4H_4 + 2HO.$$

Das Teträthylammoniumoxyd bildet mit den Säuren krystallisirbare, äusserst lösliche Salze. Das Platindoppelsalz,

$$C_{16}H_{20}NCl \cdot PtCl_2,$$

ist ein orangegelber, in Octaëdern krystallisirter Niederschlag, der dem Platinsalmiak gleicht.

Das Teträthylammoniumjodür vereinigt sich noch mit 2 Aeq. Jod zu Teträthylammoniumtrijodid, $C_{16}H_{20}NJ_3$, und Tetramethylammoniumjodür, $C_8H_{12}NJ$, selbst mit 4 Aeq. Jod zu Tetramethylammoniumpentajodid, $C_8H_{12}NJ_5$. Ersteres bildet bläulich schwarze, auf der Oberfläche lasurblaue Krystalle, letzteres metallisch glänzende dunkel gefärbte Krystalle.

---

## Basen der Reihe $C_{2n}H_{2n-5}N$.

503. Durch die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n-5}N$ sind zwei Reihen isomerer Basen bezeichnet, die einander parallel gesetzt werden können.

Man kennt von beiden Reihen folgende Glieder:

| Anilinreihe. | | Picolinreihe. |
|---|---|---|
| Unbekannt | $C_{10}H_5N$ | Pyridin |
| Anilin | $C_{12}H_7N$ | Picolin |
| Toluidin | $C_{14}H_9N$ | Lutidin |
| Xylidin | $C_{16}H_{11}N$ | Collidin |
| Cumidin | $C_{18}H_{13}N$ | Parvolin |
| Cymidin | $C_{20}H_{15}N$ | Unbekannt. |

### Picolinreihe.

504. Die in diese Reihe gehörigen Basen sind tertiäre Aminbasen (Nitrilbasen), insofern sie durch Vereinigung mit Jodäthyl das Jodür einer Ammoniumbase geben. Sie enthalten demnach 3 Aeq. organischer Radicale, oder vielleicht ein untheilbares Radical, welches 3 Aeq. Wasserstoff vertritt. Sie finden sich im Steinkohlentheeröl und dem Thieröl (sogenannten Dippel'schen Oel) vermengt mit vielen anderen Stoffen.

Unterwirft man Thieröl einer fractionirten Destillation, schüttelt das ölige Destillat mit verdünnter Schwefelsäure,

welche die Basen desselben auflöst, kocht diese saure Lösung einige Zeit bis alle flüchtigen Stoffe, welche von der Säure nicht zurückgehalten werden, entfernt sind, und destillirt endlich den Rückstand mit Kalkhydrat, so geht eine Anzahl gemengter Basen über, welche zuerst durch Kalihydrat von Wasser befreit und durch Rectification getrennt werden. Erhitzt man nämlich das Gemenge der Basen in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer, so gehen zuerst Methylamin, Propylamin (Trimethylamin), Butylamin und Amylamin über, sobald aber der Siedepunkt auf 132° gestiegen ist, so destillirt Picolin, das man durch wiederholte Rectificationen rein erhält.

Die bei etwa 117° übergehende Base ist Pyridin, $C_{10}H_5N$, eine farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche Flüssigkeit, die an der Luft sich nicht verändert, und mit den Säuren in Wasser, weniger leicht in Alkohol lösliche Salze bildet.

Die über 138° siedenden Theile enthalten eine andere Basis, Lutidin, $C_{14}H_9N$, welche bei 154° rein überdestillirt. Diese ist weniger löslich in Wasser, namentlich wenig in der Wärme, und bildet mit den Säuren leicht lösliche Salze.

Zerstört man durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure beigemengtes Anilin, so kann man aus dem bei höherer Temperatur siedenden Antheil das bei 179° siedende Collidin, $C_{16}H_{11}N$, gewinnen. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel von alkalischer Reaction. In den bei höherer Temperatur siedenden Oelen wurde das Parvolin, $C_{18}H_{13}N$, gefunden. Die Hauptmasse dieser Basen besteht indessen aus Picolin, $C_{12}H_7N$.

Das Picolin ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und brennend bitterem Geschmack, die bei 135° siedet. Sein specif. Gewicht ist 0,961 bei 0°. Die Dampfdichte desselben beträgt 3,290. Es lässt sich mit Wasser vermischen, nicht mit Salzlösungen. An der Luft verändert es sich nicht.

Mit den Säuren bildet es in Wasser und Weingeist lösliche, oft zerfliessliche Salze.

Behandelt man Picolin mit $^1/_4$ seines Gewichts Natrium längere Zeit bei 100°, so wird ein Theil desselben zersetzt, der grössere Theil verwandelt sich aber in eine polymere Modification, Parapicolin, wahrscheinlich $C_{24}H_{14}N_2$, welches ein in Wasser unlösliches Oel ist, das erst über 260° siedet und mit den Basen unkrystallisirbare Salze bildet.

Erwärmt man Picolin mit Aethyljodür, so krystallisirt

beim Erkalten Aethylpicolinjodür, $C_{16}H_{12}NJ$, in silberglänzenden Blättchen. Durch Kalihydrat wird in verdünnter Lösung das Jod nicht von der Base getrennt, aber durch Silberoxyd und Wasser erhält man Jodsilber und eine Lösung von Aethylpicolin; die farblose, stark alkalische Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten die Base als gummiartige, zerfliessliche Masse, welche sich wie eine Ammoniumbase verhält. Beim Erhitzen zersetzt sie sich leicht und entwickelt dabei Aethylamin.

In gleicher Weise verhalten sich die übrigen Basen der Picolinreihe. Man kennt die in ihnen enthaltenen Radicale noch nicht näher.

---

## Anilinreihe (Primäre Aminbasen).

### Anilin, $C_{12}H_7N$.

505. Das Anilin ist ein für die Theorie der organischen Basen sehr wichtiger Stoff, insofern die Untersuchung des Verhaltens desselben die interessantesten Aufschlüsse über die Constitution der organischen Basen gegeben hat. Das Anilin, das man früher auch Krystallin oder Kyanol nannte, wurde aus Steinkohlentheeröl, unter den Destillationsproducten des Indigos, sowie bei dem Erhitzen von Phenylsäure mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren und endlich durch Behandlung von Nitrobenzol mit Reductionsmitteln erhalten. Man stellt es am leichtesten aus dem Indigo (oder Isatin) dar, indem man denselben in concentrirte Kalilösung einträgt, die Lösung eindampft und den Rückstand in einer eisernen Retorte destillirt. Die Bildung des Anilins aus Indigoblau geschieht nach der Gleichung:

$$C_{16}H_5NO_2 + 6HO + 4KO = C_{12}H_7N + 4(KO \cdot CO_2) + 4H.$$

Aus Nitrobenzol wird das Anilin dargestellt, indem man dasselbe mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Eisenfeile und 1 Thl. concentrirter Essigsäure vermengt, wobei unter Freiwerden von Wärme Anilin sich bildet, welches man durch Destillation mit Kali für sich erhält.

Die Entstehung des Anilins aus dem Nitrobenzol erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6H = C_{12}H_7N + 4HO.$$

Das Anilin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, die erst in fester Kohlensäure erstarrt. Es siedet bei 184°, der Dampf brennt mit russender Flamme. Das specif. Gewicht des Anilins ist 1,020 bei 16°. Es löst sich in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und fetten Oelen auf, wird aber nur in sehr geringer Menge von Wasser aufgelöst und ertheilt demselben eine sehr schwache alkalische Reaction. Die kleinste Menge von Anilin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine tief purpurviolette Färbung. Die Lösungen der Anilinsalze färben Fichtenholz intensiv gelb, welche Eigenschaft indessen auch anderen Basen in geringerem Grade zukommt. Das Anilin und dessen Verbindungen färben sich an der Luft bald braun und verharzen. Das Anilin wird jetzt im Grossen bereitet, da es zur Darstellung von Farbstoffen (521) eine ausgedehnte Anwendung findet.

Das Anilin ist eine primäre Aminbase und kann als solche den Namen Phenylamin, $C_{12}H_5 . H . H . N$, erhalten. Verbindungen desselben Radicals Phenyl haben wir schon früher (208) in der Phenylsäure und dem Benzol kennen gelernt.

506. Anilinsalze. Das Anilin vereinigt sich mit den Säuren und bildet damit leicht krystallisirbare, in Wasser und in Alkohol lösliche Salze.

Das chlorwasserstoffsaure Anilin, $C_{12}H_7N . HCl$, krystallisirt leicht in feinen Nadeln, die sich unverändert sublimiren lassen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in Wasser ziemlich lösliches, in Alkohol schwer lösliches, in Aether unlösliches Doppelsalz, $C_{12}H_7N . HCl + PtCl_2$, das in schönen gelben Nadeln krystallisirt.

Schwefelsaures Anilin, $C_{12}H_7N . HO . SO_3$. Eine Mischung von Anilin und Schwefelsäure erstarrt sogleich zu einem Krystallbrei. Das Salz ist leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich.

Phosphorsaures Anilin. Setzt man einen Ueberschuss von Anilin zu Phosphorsäure, so krystallisirt ein Salz von der Formel $2(C_{12}H_7N . HO)HO . PO_5$ in perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser und Aether leicht löslich sind. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes Phosphorsäure, so erhält man beim Eindampfen ein saures phosphorsaures Anilin von der Formel $(C_{12}H_7N . HO), 2HO . PO_5$, welches in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und in Alkohol sowie in Aether löslich ist.

Oxalsaures Anilin, $2(C_{12}H_7N . HO)C_4O_6$, scheidet sich beim Vermischen von Anilin mit Oxalsäurelösung in glänzenden rhombischen Säulen ab.

Das Anilin vereinigt sich ausserdem noch mit Quecksilberchlorid zu $HgCl + C_{12}H_7N$, welche Verbindung beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Sublimat und Anilin in perlmutterglänzenden Blättchen niederfällt.

## Substitutionsproducte des Anilins.

507. Man kann in dem Anilin 1,2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chlor- oder Bromäquivalenten ersetzen, wodurch neue Basen entstehen, deren Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, indessen abnimmt, so dass die letzten Producte kaum mehr basischer Natur sind. In gleicher Weise lässt sich 1 Aeq. Wasserstoff durch Jod oder Untersalpetersäure substituiren. Alle diese Substitutionen geschehen innerhalb des Phenylatoms. Man kann aber auch den, in dem Anilin neben Phenyl enthaltenen, Wasserstoff durch die Alkoholradicale ersetzen, wodurch verschiedene Imid- und Nitrilbasen entstehen. Das Anilin vereinigt sich ferner mit Cyan, ohne dass dieses Wasserstoff ersetzt, und bildet damit eine neue eigenthümliche Base.

## Chloranilin.

508. Das Anilin wird durch Chlorgas lebhaft unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure angegriffen und in eine schwarze theerartige Masse verwandelt, welche zum Theil aus Trichloranilin besteht. In Folge der heftigen Einwirkung des Chlors haben aber noch weitere Zersetzungen stattgefunden. Das Chloranilin, $C_{12}H_6ClN$, lässt sich dagegen aus dem Chlorisatin, $C_{16}H_4ClNO_4$, durch Destillation mit concentrirter Kalilauge darstellen, und geht hierbei in Form von Oeltropfen über, welche bald krystallinisch erstarren. Es krystallisirt in regulären Octaëdern und ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, wenig in Wasser. Es schmilzt bei 57° und verflüchtigt sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt. Es vereinigt sich mit den Säuren zu leicht krystallisirbaren farblosen Salzen, welche sämmtlich sauer reagiren.

Die Bildung des Chloranilins aus Chlorisatin geschieht nach der Gleichung:

$C_{16} H_4 Cl N O_4 + 4 (KO . HO) = C_{12} H_6 Cl N + 4 (KO . CO_2) + 2 H.$

Das chlorwasserstoffsaure Chloranilin, $C_{12} H_6 Cl N . H Cl$, bildet grosse durchsichtige Krystalle, die beim gelinden Erwärmen sublimiren. Mit Zweifach-Chlorplatin giebt die Lösung dieses Salzes einen gelben krystallinischen Niederschlag, $C_{14} H_6 Cl N . H Cl + Pt Cl_2$, der in Wasser, Alkohol und Aether nur wenig löslich ist.

Das Bichloranilin, $C_{12} H_5 Cl_2 N$, entsteht ganz entsprechend wie die vorhergehende Base aus Bichlorisatin, $C_{16} H_3 Cl_2 N O_4$, und wird in langen prismatischen Krystallen erhalten.

Man kann auch durch Behandlung von Acetanilid (618) mit Chlor dieses zunächst in Chloracetanilid und Dichloracetanilid verwandeln, und durch Zersetzung mit Kalihydrat daraus die gechlorten Aniline gewinnen.

Das Trichloranilin, $C_{12} H_4 Cl_3 N$, wird durch Behandlung von Anilin oder Chloranilin mit überschüssigem Chlor gebildet, und aus der zähen Masse durch Destillation mit Kalilauge in grossen Krystallen erhalten. Es ist nur wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether. Man kennt keine Verbindungen desselben mit Säuren, zu denen es jedenfalls nur eine ganz geringe Verwandtschaft hat, wenn man es überhaupt noch zu den Basen rechnen darf.

## Bromanilin.

509. Man kennt drei bromhaltige Substitutionsproducte des Anilins, nämlich:

Bromanilin . . . . . $C_{12} H_6 Br N$
Bibromanilin . . . . . $C_{12} H_5 Br_2 N$
Tribromanilin . . . . . $C_{12} H_4 Br_3 N$

wozu noch das gleichzeitig Chlor und Brom enthaltende

Chlorobibromanilin . . . $C_{12} H_4 Cl Br_2 N$, kommt.

Sie entstehen genau in derselben Weise wie die Chloraniline und stimmen in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Chlorverbindungen genau überein. So krystallisirt das Bromanilin wie die Chlorbase in regulären Octaëdern und gleicht derselben auch sonst hinsichtlich des Geruchs, Geschmacks und der übrigen Eigenschaften. Das Chlorbibromanilin, welches

durch Behandlung des Chloranilins mit wasserfreiem Brom entsteht, ist so wenig basisch wie das Trichloranilin oder das Tribromanilin.

### Jodanilin: $C_{12}H_6JN$.

510. Das Jodanilin entsteht durch unmittelbare Einwirkung von Jod auf Anilin. Versetzt man Anilin mit Jod, so erstarrt dasselbe bald zu einer krystallinischen Masse von jodwasserstoffsaurem Jodanilin, $C_{12}H_7N + 2J = C_{12}H_6JN.HJ$. Löst man dieselbe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen auf, so krystallisirt beim Erkalten gefärbtes chlorwasserstoffsaures Jodanilin, das man durch wiederholte Krystallisationen zuletzt farblos erhält. Aus diesem Salz wird das Jodanilin durch Ammoniak in blendend weissen Krystallen abgeschieden. Es ist wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 54° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt.

Mit den Säuren bildet es schwer lösliche Salze, die leicht krystallisiren.

Das chlorwasserstoffsaure Jodanilin, $C_{12}H_6JN.HCl$, krystallisirt in Blättern, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, leichter in Alkohol. Mit Platinchlorid giebt es ein orangegelbes, krystallinisches Doppelsalz, $C_{12}H_6JN.HCl + PtCl_2$, das in Wasser schwerlöslich, in Aether unlöslich ist.

### Nitranilin (Betanitranilin):

$$C_{12}H_6N_2O_4 = C_{12}H_6XN.$$

511. Das Nitranilin, welches als Anilin betrachtet werden kann, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt ist, entsteht aus Binitrobenzol durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff:

$$C_{12}H_4N_2O_8 + 6HS = C_{12}H_6NO_4N + 4HO + 6S.$$

Am besten leitet man in eine alkoholische Auflösung von Binitrobenzol zuerst Ammoniak und dann Schwefelwasserstoff, entfernt durch Chlorwasserstoffsäure allen gelösten Schwefel und scheidet die Base durch Kali ab. Das Nitranilin krystallisirt in langen gelben Nadeln, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, leichter in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Es schmeckt brennend süss, schmilzt bei 68

Erwärmen auf 110°, sublimirt aber schon bei 100°. Ueber 285° siedet es und destillirt ohne Rückstand.

Das Nitranilin verbindet sich mit den Säuren zu sauer reagirenden, krystallinischen Salzen. Das chlorwasserstoffsaure Nitranilin, $C_{12}H_6XN . HCl$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung desselben wird nicht von Platinchlorid gefällt, aus alkoholischer Lösung kann man dagegen ein gelbes krystallinisches Doppelsalz fällen.

Man kennt eine der vorhergehenden Base isomere basische Verbindung, welche man durch Zersetzung von Pyrotartronitranil oder Nitroacetanilid mit Alkalien erhält. Dieses Betanitranilin schmilzt erst bei 141° und ist in Wasser noch schwieriger löslich als das Nitranilin; beide Basen sind noch in vielen Eigenschaften abweichend.

### Cyananilin: $C_{14}H_7N_2 = C_{12}H_7N . Cy.$

512. Sättigt man eine alkoholische Lösung von Anilin mit Cyangas, so bildet sich ein krystallinischer Absatz, der in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird, worauf man durch Ammoniak das Cyananilin niederschlägt.

Das Cyananilin krystallisirt in farblosen, silberglänzenden Krystallblättern, die in Wasser ganz unlöslich, in Weingeist, sowie in Aether schwer löslich sind. Es schmilzt bei 210° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es vereinigt sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, die bei längerer Berührung mit Säuren sich zersetzen, wobei wieder Anilin sich bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Cyananilin, $C_{12}H_7N . Cy . HCl$, erhält man durch Auflösen von Cyananilin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von concentrirter Salzsäure, wodurch das in concentrirten Säuren unlösliche Salz krystallinisch niedergeschlagen wird. In Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich; mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, $C_{12}H_7N . Cy . HCl + PtCl_2$.

Das salpetersaure Cyananilin, $C_{12}H_7N . Cy . HO . NO_5$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind.

### Imidbasen des Anilins.

513. Das Anilin enthält noch 2 Aeq. Wasserstoff, welche durch Alkoholradicale ersetzbar sind. Schreibt man die Formel des Anilins $C_{12}H_5 . H . H . N$, so lassen sich die Formeln der Imidbasen in entsprechender Weise darstellen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methylanilin | $C_{12}H_5$ | $C_2H_3$ | $H . N$ |
| Aethylanilin | $C_{12}H_5$ | $C_4H_5$ | $H . N$ |
| Amylanilin | $C_{12}H_5$ | $C_{10}H_{11}$ | $H . N$ |
| Aethylchloranilin | $C_{12}H_4Cl$ | $C_4H_5$ | $H . N$ |
| Aethylbromanilin | $C_{12}H_4Br$ | $C_4H_5$ | $H . N$ |
| Aethylnitranilin | $C_{12}H_4X$ | $C_4H_5$ | $H . N$ |

Alle diese Basen werden auf dieselbe Weise, nämlich durch die Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Anilin oder dessen Substitutionsproducte erhalten.

Erwärmt man Jodäthyl mit wasserfreiem Anilin, so erhält man sehr bald Krystalle von jodwasserstoffsaurem Aethylanilin, $C_{12}H_7N + C_4H_5J = C_{16}H_{11}N . HJ$. Durch Destillation mit Kalilauge erhält man daraus Aethylanilin als eine farblose Flüssigkeit von 0,954 specif. Gewicht, die bei 204° siedet. An der Luft färbt es sich ungemein rasch braun. Mit den Säuren bildet es in Wasser äusserst lösliche krystallinische Salze, die am besten aus Alkohol krystallisirt werden.

Das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{11}N . HCl + PtCl_2$, krystallisirt in prächtigen langen Nadeln, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

Das Aethylanilin bildet mit Cyan eine neue Basis, Cyanäthylanilin, $C_{16}H_{11}N . Cy$, welche sich wie das Cyananilin verhält.

Das Amylanilin, $C_{22}H_{17}N$, ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die mit den Säuren schön krystallisirbare, schwer lösliche Salze bildet.

Das Aethylnitranilin, $C_{16}H_{10}N_2O_4$, scheidet sich leicht aus einer Mischung von Nitranilin und Bromäthyl in Verbindung mit Bromwasserstoffsäure ab. Durch Kali wird aus der wässerigen Lösung dieses Salzes die Base in gelben Krystallen niedergeschlagen, die sich in Alkohol und Aether, weniger leicht in siedendem Wasser lösen. Die Salze des Aethylnitranilins sind farblos und sehr leicht löslich.

### Nitrilbasen des Anilins.

514. Durch Substitution zweier Aequivalente Wasserstoff des Anilins durch Alkoholradicale entstehen die Nitrilbasen, von denen man folgende kennt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Methyläthylanilin | $C_{12}H_5$ | $C_4H_5$ | $C_2H_3$ | N |
| Biäthylanilin | $C_{12}H_5$ | $C_4H_5$ | $C_4H_5$ | N |
| Aethylamylanilin | $C_{12}H_5$ | $C_{10}H_{11}$ | $C_4H_5$ | N |
| Biamylanilin | $C_{12}H_5$ | $C_{10}H_{11}$ | $C_{10}H_{11}$ | N |
| Biäthylchloranilin | $C_{12}H_4Cl$ | $C_4H_5$ | $C_4H_5$ | N |

Diese Nitrilbasen lassen sich aus den vorhergehenden Imidbasen durch Behandlung mit den Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale darstellen. Doch erfolgt der Eintritt des zweiten Aequivalents der Alkoholradicale weniger schnell, so dass eine längere Berührung nothwendig ist.

Das Biäthylanilin erhält man aus einer Mischung von Bromäthyl und Aethylanilin, die man 4 bis 5 Tage lang einer mässigen Wärme aussetzt, worauf sich das bromwasserstoffsaure Biäthylanilin, $C_{20}H_{15}N \cdot HBr$, in vierseitigen Tafeln abscheidet. Die Basis selbst wird aus diesem Salz durch Kali abgeschieden. Ihr specif. Gewicht ist 0,936, ihr Siedepunkt 213°. An der Luft färbt sie sich nicht.

Das Amyläthylanilin, $C_{26}H_{21}N$, lässt sich sowohl durch Behandlung von Amylanilin mit Bromäthyl, als auch aus Aethylanilin und Bromamyl darstellen. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 262° siedet und mit den Säuren schön krystallisirende Salze bildet.

### Ammoniumbasen des Anilins.

515. Aus den vorhergehenden Nitrilbasen erhält man leicht Ammoniumbasen durch Zusammenbringen mit Jodüren der Alkoholradicale. Untersucht wurden bis jetzt das Triäthylphenylammoniumoxydhydrat und das Methyläthylamylanilin oder das

### Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat.

Diese Basis, von der Formel $C_{28}H_{25}NO_2$, erhält man in Verbindung mit Jodwasserstoff durch Behandlung von Aethylamylanilin und Jodmethyl:

$$C_4H_5 \cdot C_{10}H_{11} \cdot C_{12}H_5 \cdot N + C_2H_3J = C_2H_3 \cdot C_4H_5 \cdot C_{10}H_{11} \cdot C_{12}H_5 \cdot NJ.$$

Die Basis selbst wird aus der Jodverbindung durch Behandlung mit Silberoxyd als eine stark alkalische Flüssigkeit erhalten, welche in der Wärme in Wasser, ölbildendes Gas und Methylamylphenylamin zerfällt. Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, giebt sie ein schwer lösliches Platindoppelsalz:

$$C_{28}H_{24}NCl \cdot PtCl_2.$$

## Weitere Verwandlungen des Anilins.

Cyananilid: $C_{14}H_6N_2 = C_{12}H_5 \cdot Cy \cdot H \cdot N$.

516. Das Cyananilid, welches aus dem Anilin durch Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Cyan sich ableitet, entsteht durch Einwirkung gasförmigen Chlorcyans auf Anilin in der Kälte:

$$2(C_{12}H_7N) + CyCl = C_{12}H_6CyN + C_{12}H_7N \cdot HCl.$$

Man leitet in eine ätherische Lösung von Anilin Chlorcyangas, wobei salzsaures Anilin in Krystallen sich abscheidet; die abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten das Cyananilid als harzartige, in Wasser unlösliche Masse. Erhitzt man es in alkoholischer Lösung mit chlorwasserstoffsaurem Anilin, so erhält man die Chlorwasserstoffverbindung von Melanilin:

$$C_{14}H_6N_2 + C_{12}H_7N = C_{26}H_{13}N_3.$$

$$\text{Melanilin:}\quad C_{26}H_{13}N_3 = \left.\begin{matrix}C_2N\\(C_{12}H_5)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_2.$$

517. Das Melanilin (Cyanodiphenyldiamin) entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorcyangas auf Anilin in der Wärme:

$$2(C_{12}H_7N) + C_2NCl = C_{26}H_{13}N_3 + HCl.$$

Bei längerem Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in Anilin scheidet sich chlorwasserstoffsaures Melanilin als braune Masse ab, die in kochendem Wasser gelöst und mit Kali gefällt, das Melanilin in weissen zerreiblichen Krystallblättern liefert. Es ist geruchlos, schmeckt bitter und schmilzt bei 120° bis 130°, worauf es beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Bei 150° zerlegt es sich, indem Anilin sich verflüchtigt und eine braune Masse hinterbleibt. Das Melanilin ist in kaltem Wasser wenig löslich, etwas mehr in kochendem, besonders leicht aber in Alkohol oder Aether. Es bläut schwach das geröthete Lackmuspapier.

Das Melanilin ist eine Diaminbase, welche sich in Säuren löst und mit 1 Aeq. derselben krystallisirbare Salze bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Melanilin, $C_{26}H_{13}N_3.HCl$, bildet gewöhnlich eine gummiartige Masse, die nur schwierig krystallisirt und leicht löslich ist.

Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es einen blassgelben, wenig krystallinischen Niederschlag von der Formel: $C_{26}H_{13}N_3 . HCl + PtCl_2$.

Das salpetersaure Melanilin: $C_{26}H_{13}N_3 . HO . NO_5$, krystallisirt sehr leicht und scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung fast vollständig in farblosen Nadeln ab.

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure oder Cyan lassen sich aus dem Melanilin, ähnlich wie aus dem Anilin, verschiedene Substitutionsproducte erhalten, die wie das Melanilin basische Eigenschaften besitzen. Behandelt man ferner Jodanilin oder Nitranilin mit Chlorcyangas, so entstehen zu derselben Reihe gehörige Substitutionsproducte in Folge derselben Reaction, welche aus Anilin Melanilin entstehen lässt. Da das Melanilin 2 Aeq. Anilin in sich begreift, so werden auch stets 2 Aeq. Chlor, Brom, Jod oder Cyan aufgenommen. Auf diese Weise entstehen:

| | |
|---|---|
| Bichlormelanilin . . . . . | $C_{26}H_{11}Cl_2N_3$ |
| Bibrommelanilin . . . . . | $C_{26}H_{11}Br_2N_3$ |
| Bijodmelanilin . . . . . | $C_{26}H_{11}J_2N_3$ |
| Binitromelanilin . . . . . | $C_{26}H_{11}X_2N_3$ |
| Bicyanmelanilin . . . . . | $C_{26}H_{13}Cy_2N_3$ |

Alle diese Stoffe krystallisiren sowohl für sich als auch in Verbindung mit Säuren. Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Cyanotriphenyldiamin:

$$C_{38}H_{17}N_3 = \left.\begin{matrix} C_2 \\ (C_{12}H_5)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$$

518. Es bildet sich beim Erhitzen von Zweifach-Chlorkohlenstoff mit Anilin auf 180° neben salzsaurem Anilin (und Anilinroth):

$$6\,C_{12}H_7N + C_2Cl_4 = C_{38}H_{17}N_3 . HCl + 3\,(C_{12}H_7N . HCl).$$

Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus heissem Alkohol in vierseitigen verlängerten farblosen Tafeln. Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Salzsäure.

Formonyldiphenyldiamin:

$$C_{26}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix}C_2H\\(C_{12}H_5)_2\\H\end{matrix}\right\} N_2.$$

519. Chloroform erstarrt beim Erhitzen mit Anilin auf 190° krystallinisch, indem ein Gemenge von salzsaurem Anilin und obiger Base entsteht:

$$4\,C_{12}H_7N + C_2HCl_3 = C_{26}H_{12}N_2 \cdot HCl + 2\,(C_{12}H_7N \cdot HCl).$$

Durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt man das salzsaure Anilin, löst den Rückstand in lauwarmem Wasser und fällt mit Ammoniak die Base. Sie ist ein weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Mit den Säuren bildet sie krystallinische, in Wasser leicht lösliche Salze.

Diazoamidobenzol (Azodianilin): $C_{24}H_{11}N_3 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\\H\,N\end{matrix}\right\} N_2$

520. Leitet man in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrige Säure bis alles Anilin verschwunden ist, und setzt hierauf Wasser zu, so scheidet sich das Azodianilin zunächst als Flüssigkeit ab, erstarrt aber bald krystallinisch. Es bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, die unlöslich in Wasser, sehr leicht in Aether, weniger in Alkohol löslich sind. Es schmilzt bei 91° und zersetzt sich explosionsartig bei 200°. Es ist eine schwache Base, welche von starken Säuren in der Wärme zersetzt wird, mit Platinchlorid und Salzsäure aber ein krystallisirtes Salz giebt, von der Formel $C_{24}H_{11}N_3 \cdot HCl + PtCl_2$.

Die Entstehung des Azodianilins erklärt sich nach der Gleichung:

$$2\,C_{12}H_7N + NO_3 = C_{24}H_{11}N_3 + 3\,HO.$$

Es bildet sich daher aus 2 Molekülen Anilin durch Vertretung von 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff.

Beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Salzsäure zerlegt es sich in Anilin und Phenylsäure unter Freiwerden von Stickstoffgas:

$$C_{24}H_{11}N_3 + 2\,HO = C_{12}H_6O_2 + C_{12}H_7N + N_2.$$

Durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure geht das Azodianilin in Azoanilin (Diazobenzol) $C_{12}H_4N_2$ oder $C_{24}H_8N_4$

über, welches als salpetersaures Salz in weissen Krystallen sich abscheidet:

$$C_{24} H_{11} N_3 + NO_3 = 2 C_{12} H_4 N_2 + 3 HO.$$

Chlor- und Bromanilin, sowie Nitranilin geben ganz analoge Azoverbindungen.

## Anilinfarbstoffe.

521. Aus dem Anilin werden jetzt fabrikmässig verschiedene Farbstoffe bereitet, die sehr mannigfaltigen Einwirkungen ihre Entstehung verdanken und deren chemische Verhältnisse bis jetzt noch wenig aufgeklärt sind. Man unterscheidet besonders:

Anilinroth (Rosanilin, Fuchsin, Azaleïn), Anilinviolet (Anileïn) Anilinblau.

Das Anilinroth ist ein Salz (meistens das chlorwasserstoffsaure oder essigsaure) einer farblosen organischen Base, welche als Rosanilin bezeichnet wird. Es entsteht bei dem Erhitzen von Anilin mit Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, oder Arsensäure auf etwa 180°. Die erhaltene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, der gelöste Farbstoff durch Zusatz von Salzen (z. B. Kochsalz) aus der Lösung abgeschieden und durch Auflösen in Weingeist und Verdampfen krystallisirt erhalten. Der Farbstoff bildet alsdann grüne, wie Cantharidenflügel glänzende Krystalle, die in Wasser und Weingeist sich mit schöner Purpurfarbe lösen.

Das Rosanilin $C_{40} H_{19} N_3 + 2 HO$, die Basis dieser rothen Farbstoffe, wird durch Uebersättigen der kochenden wässerigen Lösung derselben mit Ammoniak, beim Erkalten in weissen nadelförmigen Krystallen erhalten, die in kochendem Wasser nur wenig sich lösen. In Weingeist löst es sich leichter, nicht in Aether. An der Luft röthet es sich rasch. Es zersetzt sich beim Erhitzen über 130°.

Es ist ein dreisäuriges Triamin und giebt besonders leicht Salze mit 1 Aeq. oder 3 Aeq. Säure, z. B.:

$$C_{40} H_{19} N_3 + HCl, \text{ und}$$
$$C_{40} H_{19} N_3 + 3 HCl.$$

Erstere Salze sind sehr beständig, im krystallinischen Zustand grün metallartig glänzend, in Lösung purpurroth. Die Salze mit 3 Aeq. Säure sind in Lösungen und in festem Zustand gelblich braun. Sie werden schon durch Wasser (oder

Erhitzen auf 100°) in die ersteren Salze unter Verlust von Säure verwandelt.

Durch Behandlung mit Wasserstoff im status nascens (z. B. Zink und Salzsäure) geht das Rosanilin in Leucanilin, $C_{40}H_{21}N_3$, über, welches ungefärbte Salze bildet.

Das Anilinviolet entsteht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln aus Anilin, z. B. durch chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, Chlorkalk, Salpetersäure. Es bildet sich hierbei ein harzartiger Niederschlag, den man durch Abwaschen mit Wasser, dann mit Schwefelkohlenstoff von beigemengten Stoffen befreit und durch Auflösen in kochendem Weingeist und Abdampfen in grünlichen metallisch glänzenden Blättchen erhält. Ihre Zusammensetzung scheint der Formel $C_{30}H_{14}N_2O_2$ zu entsprechen, wonach die Bildung des Farbstoffs sich durch die Gleichung:

$$5\,(C_{12}H_7N) + 8\,O = 2\,(C_{30}H_{14}N_2O_2) + NH_3 + 4\,HO$$

erklären liesse. Es löst sich etwas in Wasser (nicht in salzhaltigem), leichter in Weingeist oder Säuren.

Das Anilinblau, welches noch sehr wenig bekannt ist, wird durch Erhitzen von Fuchsin mit Anilin auf 150 bis 160° erhalten. Es löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist; Alkalien zerstören die blaue Farbe, die jedoch durch Säuren wieder hergestellt wird.

---

### Toluidin: $C_{14}H_9N$.

522. Das Toluidin entsteht aus dem Nitrotoluol durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung:

$$C_{14}H_7NO_4 + 6\,HS = C_{14}H_9N + 4\,HO + 6\,S.$$

Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Salzsäure und scheidet das Toluidin durch Kali ab. Das Toluidin bildet farblose Krystalle, die bei 40° schmelzen und bei 198° sieden. Es riecht aromatisch und schmeckt brennend. In Wasser löst es sich wenig und ertheilt demselben eine schwach alkalische Reaction, dagegen wird es leicht von Aether oder Alkohol aufgelöst. Mit den Säuren bildet es farblose, leicht krystallisirbare Salze, die sauer reagiren.

Das chlorwasserstoffsaure Toluidin, $C_{14}H_9N.HCl$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Schuppen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es orangegelbe Krystallflitter:

$$C_{14}H_9N.HCl + PtCl_2.$$

Das Toluidin besitzt die gleiche Formel wie das Methylanilin; es ist aber eine Amidbase, letzteres eine Imidbase.

Toluidin . . . . . $C_{14}H_9N = C_{14}H_7.H.H.N$,
Methylanilin . . . . $C_{14}H_9N = C_{12}H_5.C_2H_3.H.N$.

Mit Cyan und Chlorcyan behandelt, liefert das Toluidin analoge abgeleitete Basen wie das Anilin.

Durch Behandlung von Benzonitril, $C_{14}H_5N$, mit Zink und Salzsäure erhält man eine dem Toluidin (daher auch dem Methylanilin und Lutidin) isomere Base, welche ölartig, in kaltem Wasser etwas löslich, mit Alkohol und Aether mischbar ist.

## Cumidin: $C_{18}H_{13}N$.

523. Das Cumidin entsteht aus dem Nitrocumol, $C_{18}H_{11}NO_4$, wie das Anilin aus dem Nitrobenzol. Es ist eine blassgelbe Flüssigkeit, die unter 0° in vierseitigen Tafeln krystallisirt. Sein specif. Gewicht ist 0,953, sein Siedepunkt 225°. Mit den Säuren vereinigt es sich zu leicht krystallisirbaren Salzen, welche Lackmus röthen.

In gleicher Weise erhält man aus Nitrocymol, $C_{20}H_{13}NO_4$ (383.), das Cymidin, $C_{20}H_{15}N$, und aus Nitroxylol das Xylidin, $C_{16}H_{11}N$. Letzteres ist ein farbloses Oel, das bei 213° siedet.

---

## Phenylendiamin: $C_{12}H_8N_2 = C_{12}H_4.H_4N_2$.

524. Dieses zweisäurige Diamin entsteht aus Binitrobenzol durch Behandlung mit Eisen und Essigsäure und geht bei der Destillation als schweres, wenig gefärbtes Oel über. Es siedet bei 280°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es vereinigt sich mit 2 Aeq. Säure zu leicht krystallisirbaren Salzen. Durch Ammoniak wird es daraus in Oeltropfen abgeschieden, die in überschüssigem Ammoniak sich leicht lösen.

Aus dem Binitrotoluol, $C_{14}H_6(NO_4)_2$, erhält man in gleicher Weise das Toluylendiamin, $C_{14}H_6.H_4N_2$, als krystallinischen bei 99° schmelzenden und bei 280° siedenden Körper.

Benzidin: $C_{24}H_{12}N_2 = (C_{24}H_8)H_4N_2$.

525. Diese, ihrer Constitution nach, auch als Diphenylendiamin zu bezeichnende Base entsteht aus dem Nitrobenzol in Folge mehrfacher Umsetzungen.

Erhitzt man Nitrobenzol mit alkoholischer Kalilauge, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Azoxybenzid, $C_{24}H_{10}N_2O_2$, ab, das seine Entstehung einer reducirenden Einwirkung des Alkohols verdankt:

$$2\,C_{12}H_5NO_4 - 6\,O = C_{24}H_{10}N_2O_2.$$

Es sind harte, glänzende, gelbe Nadeln, die bei 36° schmelzen, in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Bei der Destillation zersetzt es sich und liefert dabei Anilin und Azobenzid.

Das Azobenzid, $C_{24}H_{10}N_2$, entsteht auch (neben Anilin) bei der Destillation einer Mischung von 1 Thl. Anilin mit 3 Thln. Eisen und 1 Thl. Essigsäure, sowie durch Oxydation von Benzidin mit salpetriger Säure.

Es bildet roth bis gelbroth gefärbte Krystalle, schmilzt bei 65° und siedet unzersetzt bei 293°. Seine Dampfdichte wurde zu 6,50 bestimmt. In Wasser ist es nur sehr wenig, leicht in Alkohol oder Aether löslich. Auch concentrirte Säuren lösen es, doch wird es durch Wasser wieder daraus gefällt.

Das Benzidin, $C_{24}H_{12}N_2$, endlich entsteht aus dem Azobenzid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure, sowie auch direct aus Azoxybenzid durch Behandlung mit Reductionsmitteln. Es bildet sich ferner aus dem Nitrophenyl (216) durch Einwirkung von Schwefelammonium.

Es stellt weisse, silberglänzende Blättchen dar, die bei 118° schmelzen, und nur theilweise unzersetzt sublimirbar sind. In heissem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Durch salpetrige Säure wird es in Azobenzid verwandelt. Es bildet mit 2 Aeq. Säure leicht krystallisirbare Salze, die in Wasser meistens sehr schwer löslich sind. Durch successive Behandlung mit Aethyljodür lassen sich in dem Benzidin zuerst 2 At., dann noch 2 At. Wasserstoff durch Aethyl vertreten, wodurch Diäthylbenzidin, $\left.\begin{matrix}C_{24}H_8\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, und Teträthylbenzidin, $\left.\begin{matrix}C_{24}H_8\\(C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}N_2$, entstehen, die dem Benzidin ähnlich sind. Letzteres wird durch Behandlung mit Methyl-

jodür in Dimethylteträthylbenzidinjodür, $(C_{12}H_8)(C_4H_5)_4(C_2H_3)_2N_2J_2$, verwandelt, welches sich wie das Jodür einer Ammoniumbase verhält.

### Naphtalidin (Naphtylamin): $C_{20}H_9N$.

526. Diese Basis entsteht aus Nitronaphtalin, $C_{20}H_7NO_4$ durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder mit Essigsäure und Eisen, sowie bei der Zersetzung der Thionaphtamsäure und bildet weisse platte Nadeln von starkem, eigenthümlichem Geruch, die bei 50° schmelzen und bei 300° unverändert destilliren. In Wasser ist es fast unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich. Es besitzt keine alkalische Reaction und vereinigt sich mit den Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen, die an der Luft roth werden.

Beim Erwärmen mit Aethyljodür vereinigt es sich damit zu Aethylnaphtalidinjodür, $C_{24}H_{14}NJ$. Durch Kali wird daraus wieder Naphtalidin abgeschieden, wonach das Aethylnaphtalidin den Ammoniumbasen ähnlich sich verhält. Das Naphtalidin müsste hiernach eine tertiäre Aminbase sein; Bildung und übriges Verhalten desselben sprechen doch mehr dafür, dass es eine primäre Aminbase ist, deren Constitution durch das Schema $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N$ bezeichnet ist.

### Naphtidin (Naphthylendiamin): $C_{20}H_{10}N_2$.

527. Diese Base, welche früher *Seminaphtalidam* genannt wurde, entsteht aus Binitronaphtalin, $C_{20}H_6N_2O_8$, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Es krystallisirt in metallischglänzenden gelben Nadeln, die bei 160° schmelzen und bei 200° unter beginnender Zersetzung sieden. Das Naphtidin ist eine schwache Basis, die mit den Säuren schwer lösliche, und daher leicht darstellbare Salze bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Naphtidin, $C_{20}H_{10}N_2 . 2HCl$, krystallisirt in glänzenden farblosen Schuppen und bildet mit Zweifach-Chlorplatin ein Doppelsalz, $C_{20}H_{10}N_2 . 2HCl + 2PtCl_2$, in Gestalt eines braungelben Pulvers.

Das Naphtidin ist eine Diaminbase, deren Constitution durch das Schema $\left.\begin{matrix}C_{20}\overset{\|}{H_6}\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ bezeichnet ist.

### Chinolin (Leucolin): $C_{18}H_7N$.

528. Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschiedener anderen Basen mit Kalihydrat erhält man eine flüchtige, ölartige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Eine ähnliche Flüssigkeit erhält man aus Steinkohlentheeröl. Man hat dieselbe früher Chinolin genannt, es hat sich aber gezeigt, dass sie ein Gemenge verschiedener Basen ist. Bei der fractionirten Destillation erhält man zuerst Picolin, Lutidin und Collidin, über 200° destillirt aber eine Reihe anderer Basen über. Der zwischen 216° und 221° überdestillirende Antheil hat die Zusammensetzung $C_{18}H_7N$; diese Base hat den Namen Chinolin behalten.

Bei etwa 260° destillirt Lepidin, $C_{20}H_9N$, und bei 265° Cryptidin, $C_{22}H_{11}N$.

Das Chinolin ist eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von 1,085 specif. Gewicht. Mit den Säuren bildet es Salze, welche meistens leicht krystallisiren. In schönen Krystallen erhält man z. B. folgende Verbindungen:

$C_{18}H_7N \cdot C_4H_2O_8$; $C_{18}H_7N \cdot NO_6H$; $C_{18}H_7N \cdot HCl + PtCl_4$;
$C_{18}H_7N \cdot HCl + AuCl_3$; $C_{18}H_7N \cdot HCl + 2\,CdCl$.

Das Chinolin ist eine tertiäre Aminbase; durch Behandlung mit Jodäthyl verwandelt es sich leicht in Aethylchinolinjodid, $C_{22}H_{12}NJ$; das Aethylchinolin zeigt den Charakter der Ammoniumbasen; es ist stark alkalisch, in Wasser leicht löslich, nicht flüchtig.

Lepidin und Cryptidin (letztere Base wurde nur aus Steinkohlentheeröl gewonnen) gleichen dem Chinolin in den Eigenschaften.

### Coniin: $C_{16}H_{15}N$.

529. Das Coniin kommt in der Natur fertig gebildet in *Conium maculatum*, dem giftigen Schierling, vor, und wird am leichtesten aus dem Samen durch Destillation mit verdünnter Kalilauge gewonnen. Durch Neutralisation mit Schwefelsäure, Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol trennt man das schwefelsaure Coniin von beigemengtem schwefelsaurem Ammoniak, und erhält endlich beim Verdunsten der alko-

holischen Lösung schwefelsaures Coniin, woraus bei der Destillation mit Kali das Coniin in Gestalt einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit von 0,80 specif. Gewicht erhalten wird, die bei 212° siedet. Es besitzt einen durchdringenden, betäubenden Geruch und ist ein sehr starkes Gift. Bei Gegenwart von Wasser reagirt es stark alkalisch. Es bedarf 100 Thle. Wasser zur Auflösung, die in der Wärme unter Abscheidung von Coniin sich trübt. Das Coniin besitzt die Formel $C_{16}H_{15}N$. Es neutralisirt die Säuren vollkommen und bildet zum Theil krystallisirende Salze, die in Wasser sehr leicht auflöslich, selbst zerfliesslich sind, an der Luft aber, unter Zersetzung, sich bald braun färben.

Das Coniin ist eine secundäre Aminbase; man kann darin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl vertreten, wodurch man Aethylconiin, $C_{20}H_{19}N$, eine tertiäre Aminbase, erhält; dieses vereinigt sich nochmals mit Jodäthyl zu der Jodverbindung einer Ammoniumbase, Diäthylconiin genannt, von der Formel:

$$C_{24}H_{24}NO + \dot{H}O.$$

Ausser der eben beschriebenen Base enthält das rohe Coniin oft noch eine andere ähnliche flüchtige Base von der Formel $C_{18}H_{17}N$, welche Methylconiin genannt wurde. Das Methylconiin ist eine Nitrilbase, da es mit Jodäthyl behandelt in eine Ammoniumbase, nämlich Methyläthylconiin, $C_{22}H_{22}NO + HO$, verwandelt wird.

530. Als Anhang zu Coniin beschreiben wir die in nächster Beziehung zu ihr stehende sauerstoffhaltige Base Conydrin: $C_{16}H_{17}NO_2$. Es ist neben Coniin in den Blüthen und Samen des Schierlings enthalten und geht bei der oben beschriebenen Destillation des rohen Coniins zuletzt über, wobei es im Destillat krystallinisch sich abscheidet. Es wird durch Umkrystallisation aus Aether gereinigt. Es bildet farblose, perlmutterglänzende, leicht schmelzbare und sublimirbare Krystalle, die in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und stark alkalisch reagiren. Die Verbindung desselben mit Salzsäure krystallisirt nicht, aber das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{17}NO_2 . HCl + PtCl_2$, erhält man leicht in grossen, hyacinthrothen rhombischen Krystallen.

Das Conydrin zerfällt beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Coniin und Wasser:

$$C_{16}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{15}N + 2HO.$$

Nicotin: $C_{20}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}\overset{III}{H_7} \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} N_2$.

531. Das Nicotin findet sich in den Tabacksblättern, aus denen es mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und aus der Lösung durch Kali abgeschieden wird. Um es von dem beigemengten Ammoniak zu trennen, behandelt man es, wie bei dem Coniin angeführt wurde. Es ist ein farbloses Oel von 1,048 specif. Gewicht, das bei 100° bis 200° in einem Strom von Wasserstoffgas sich unzersetzt destilliren lässt. Es siedet bei 250°, zersetzt sich dabei aber zum Theil. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das Nicotin riecht stechend, unangenehm, an Taback erinnernd, und ist sehr giftig. In geringerer Menge wirkt es narkotisch. Schlechter Taback enthält 7 bis 8 Proc. davon, der feine Havannataback nur 2 Proc. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren neutrale lösliche Salze, die schwierig krystallisiren, am leichtesten das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{14}N_2 \cdot 2\,HCl + 2PtCl_2$, das in gelbrothen vierseitigen Prismen erhalten wird. Die Dampfdichte desselben beträgt 5,618, wonach der Formel $C_{20}H_{14}N_2$ 4 Vol. entsprechen.

Das Nicotin ist eine tertiäre Diaminbase; bei dem Erwärmen mit Jodäthyl vereinigt es sich damit zu Diäthylnicotinjodür, $C_{20}H_{14}N_2 + 2\,C_4H_5J = C_{28}H_{24}N_2J_2$, welches durch Kali nicht zersetzt wird. Scheidet man das Jod durch feuchtes Silberoxyd ab, so erhält man eine stark alkalische, nicht flüchtige Ammoniumbase Diäthylnicotin:

$$C_{28}H_{26}N_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_{10}\overset{III}{H_7} \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} N_2 \left.\begin{matrix} (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Amarin: $C_{42}H_{18}N_2$.

532. Das Amarin entsteht aus dem Hydrobenzamin (614), welches dieselbe chemische Formel besitzt, wenn man es längere Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht oder auf 120° bis 130° erhitzt. Das Hydrobenzamin verwandelt sich dabei, ohne an Gewicht zu verlieren, in einen harzähnlichen Kuchen, aus dem das Amarin durch Krystallisation mittelst Alkohol rein

erhalten wird. Man erhält es auch bei der trocknen Destillation der Verbindung von schwefligsaurem Ammoniak und Bittermandelöl mit Kalkhydrat. Es bildet farblose, vierseitige Prismen, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 100° und siedet in höherer Temperatur unter Zersetzung. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren krystallisirbare, meist schwer lösliche Salze. Das Platindoppelsalz, $C_{42}H_{18}N_2 \cdot HCl + PtCl_2$, krystallisirt in gelben Nadeln.

Das Amarin ist ohne Zweifel eine Diaminbase, scheint aber noch typischen Wasserstoff zu enthalten, da es mit Aethyljodür behandelt jodwasserstoffsaures Diäthylamarin, $C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2 + HJ$, liefert.

## Aethylenamine.

533. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenchlorür oder Aethylenbromür entstehen verschiedene organische Basen, welche nur zum Theil ausführlicher beschrieben wurden. In grösster Menge entstehen:

Aethylendiamin . . . $C_4H_8N_2 = (C_4H_4)H_4N_2$
Diäthylendiamin . . . $C_8H_{10}N_2 = (C_4H_4)_2H_2N_2$
Triäthylendiamin . . $C_{12}H_{12}N_2 = (C_4H_4)_3N_2$

Diese Basen vereinigen sich mit Wasser zu sehr schwer wieder zersetzbaren Verbindungen; das Aethylendiamin giebt z. B. ein Hydrat $C_4H_8N_2 + 2HO$.

Die Bildung derselben erklärt sich nach folgenden Gleichungen:

$$C_4H_4Br_2 + 2NH_3 = C_4H_8N_2 \cdot 2HBr$$
$$2C_4H_4Br_2 + 4NH_3 = C_8H_{10}N_2 \cdot 2HBr + 2NH_4Br$$
$$3C_4H_4Br_2 + 6NH_3 = C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HBr + 4NH_4Br$$

Durch Zusatz von Kalilösung werden die Basen aus den Salzen frei, vereinigen sich aber dabei mit Wasser und durch wiederholte Destillation über festes Kalihydrat werden sie vom Wasser befreit, worauf sie sich durch fractionirte Destillation trennen lassen.

Das Aethylendiamin, $C_4H_8N_2$, ist eine farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Es reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säuren vollkommen. Es siedet bei 123° und seine Dampfdichte beträgt 2,00, wonach obiger Formel 4 Vol. entsprechen. Es

vereinigt sich mit 2 Aeq. Säure zu neutralen krystallisirbaren Salzen.

Durch salpetrige Säure wird es in Aethylenoxyd unter Entwickelung von Stickstoffgas verwandelt:

$$(C_4H_4)H_4N_2 + N_2O_6 = C_4H_4O_2 + 4HO + 4N.$$

Bei der Behandlung des Aethylendiamins mit Aethyljodür erhält man nach und nach folgende Verbindungen:

Jodwasserstoffsaures Diäthyläthylendiamin . . . . . $(C_4H_4)(C_4H_5)_2H_2N_2.2HJ$

Jodwasserstoffsaures Teträthyläthylendiamin . . . . . $(C_4H_4)(C_4H_5)_4 \quad N_2.2HJ$

Hexäthyläthylendiammoniumjodür . . $(C_4H_4)(C_4H_5)_6N_2J_2$.

Die letzte Base, eine Diammoniumbase, wird durch Aethyljodür nicht weiter verändert.

Diäthylendiamin, $C_8H_{10}N_2$, ist eine farblose, bei 170° siedende Flüssigkeit. Die Dichtigkeit des Dampfes beträgt 2,9 entsprechend 4 Vol. nach obiger Formel. Mit Aethyljodür liefert sie eine flüchtige Base und eine nicht flüchtige Diammoniumbase, nämlich:

Jodwasserstoff-Diäthyldiäthylendiamin . $(C_4H_4)_2(C_4H_5)_2N_2.2HJ$

Teträthyldiäthylendiammoniumjodür . $(C_4H_4)_2(C_4H_5)_4N_2J_2$.

Triäthylendiamin, $C_{12}H_{12}N_2$, ist eine bei 210° siedende Flüssigkeit.

534. Bei der Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Aethylenbromür entsteht noch eine zweite Reihe organischer Basen, welche nur 1 Aeq. Stickstoff enthalten und deren Bildung nach folgendem Schema erfolgt:

$$C_4H_4Br_2 + H_3N \quad = (C_4H_4Br)H_3N \quad .Br$$
$$C_4H_4Br_2 + (C_4H_5)_3N = (C_4H_4Br)(C_4H_5)_3N . Br.$$

Besonders bei Anwendung der tertiären Monamine erzeugen sich diese Verbindungen, welche nur 1 Aeq. Brom leicht gegen andere Radicale austauschen.

Das Bromäthyltriäthylammoniumbromür,

$$(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3NBr,$$

dessen Bildungsweise wir oben angaben, lässt sich dem Tetrathylammoniumbromür vergleichen, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Brom vertreten ist; durch Wasserstoff im status nascens wird ersteres denn auch in letzteres übergeführt. Durch salpetersaures Silberoxyd wird nur die Hälfte des darin enthaltenen Broms eliminirt, indem salpetersaures Bromäthyltriäthylammoniumoxyd, $(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3NO.NO_5$, ent-

steht. Bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser tritt dagegen der ganze Bromgehalt aus (indem Sauerstoff an dessen Stelle eingeführt wird), und es entstehen Oxyäthylenbasen, $(C_4H_4O_2)(C_4H_5)_3N$.

Durch andere Einwirkungen, die wir bei den entsprechenden Phosphorbasen (610) näher angeben, lässt sich aber auch 1 Aeq. Bromwasserstoffsäure ohne Ersatz entziehen, wodurch $C_4H_4Br$ in $C_4H_3$ (Vinyl) verwandelt wird, so dass daraus Vinyltriäthylammoniumbromür, $(C_4H_3)(C_4H_5)_3NBr$, entsteht.

Durch Einwirkung von Ammoniak (oder Aminen) verwandelt das Bromäthyltriäthylammoniumbromür sich in ein Diamin,

$$(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3NBr + NH_3 = (C_4H_4)(C_4H_5)_3H_3N_2Br_2.$$

Alle diese Verbindungen sind jedoch noch sehr unvollständig bekannt, weil bei ihrer Entstehung mannigfaltige andere Producte sich bilden, deren Trennung schwierig ist.

535. Wird Aethylamin mit Aethylenbromür erhitzt, so bilden sich sehr verschiedenartige Verbindungen, von denen wir das Diäthyläthylendiamin, $(C_4H_5)_2(C_4H_4)H_2N_2$, und das Diäthyldiäthylendiamin, $(C_4H_5)_2(C_4H_4)_2N_2$, schon oben erwähnt haben. Verwandelt man die entstandenen Bromüre durch Kalihydrat in die freien Basen und destillirt sie, so gehen über 200° ölige, stark kaustische, mit Wasser mischbare Basen über, welche als dreisäurige Triamine erkannt wurden, nämlich:

Triäthyldiäthylentriamin $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\(C_4H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$

und Triäthyltriäthylentriamin $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3$

Sie vereinigen sich sowohl mit 3, als auch mit 2 Aeq. Säure zu krystallisirbaren Salzen.

## Melamin: $C_6H_6N_6$.

536. Das Melamin bildet sich beim Erhitzen von Cyanamid auf 150°, wobei dieses unter heftiger Wärmeentwickelung fest wird, indem 3 Aeq. Cyanamid sich zu 1 Aeq. Melamin verdichten, $3(NH_2 . C_2N) = C_6H_6N_6$. Dieselbe Basis bildet sich auch aus Melam (dem unlöslichen Rückstande der Destillation von Schwefelcyankalium mit Salmiak) bei dem Kochen mit verdünnter Kalilauge, wobei die klare Lösung beim Ein-

dampfen das Melamin in glänzenden farblosen Krystallen abscheidet. In der Kalilauge bleibt eine andere Basis, Ammelin (537), $C_6H_5N_5O_2$, gelöst: (Melam) $C_{12}H_9N_{11} + 2HO = C_6H_6N_6 + C_6H_5N_5O_2$.

Das Melamin krystallisirt in Rhombenoctaëdern, die in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich sind. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Bei dem Erhitzen schmilzt es zuerst und zersetzt sich in höherer Temperatur. Das Melamin erleidet beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Reihe von Veränderungen, wobei es unter Austreten von Ammoniak und Aufnahme von Wasser zuerst in Ammelin, dann in Ammelid, zuletzt in Cyanursäure verwandelt wird.

(Melamin) $C_6H_6N_6 + 2HO = C_6H_5N_5O_2 + NH_3$
(Ammelin) $C_6H_5N_5O_2 + 2HO = C_6H_4N_4O_4 + NH_3$
(Ammelid) $C_6H_4N_4O_4 + 2HO = C_6H_3N_3O_6 + NH_3$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Melamin unter Ammoniakentwickelung in cyansaures Kali verwandelt.

Das Melamin vereinigt sich mit den Säuren zu schwach sauer reagirenden, meist krystallisirbaren Salzen.

Das oxalsaure Melamin, $2\,C_6H_6N_6 \,.\, C_4H_2O_8$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt leicht.

Das Melamin ist eine einsäurige Triaminbase, deren rationelle Formel $\left.\begin{matrix}(C_2N)_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ geschrieben werden kann. Die Beziehungen desselben zu den daraus abgeleiteten Producten lassen sich in folgender Weise darstellen:

| $\left.\begin{matrix}(C_2N)_3\\H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\O_2\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}(C_2N)_3\\H_3\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_4\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}(C_2N)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ |
|---|---|---|
| Ammelin | Ammelid | Cyanursäure |

Als Anhang zu Ammelin beschreiben wir hier das Ammelin und Ammelid:

### Ammelin: $C_6H_5N_5O_2$.

537. Diese neben Melamin (536) bei der Behandlung von Melam mit Kali entstehende Base scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure aus der alkalischen Lösung ab. Es ist ein glänzend weisses Pulver, das in Weingeist, Aether und Wasser unlöslich ist, in Säuren und Alkalien aber sich löst. Beim Abdampfen

der sauren Lösung krystallisiren die Ammelinsalze, welche aber schon durch Wasser zersetzt werden.

### Ammelid: $C_6H_4N_4O_4$.

538. Ausser der oben angeführten Bildungsweise entsteht das Ammelid auch beim Erhitzen des Harnstoffs (589), sowie bei der Zersetzung des Mellonkaliums mit Kali (127).

Es ist ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, das in Säuren und Alkalien leicht, in Ammoniak schwer löslich ist. Die Salze desselben mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt die ammoniakalische Lösung desselben einen weissen, käsigen Niederschlag, $C_6H_3AgN_4O_4$. Auch mit salpetersaurem Silberoxyd vereinigt es sich zu einer schwer löslichen krystallinischen Verbindung: $C_6H_4N_4O_4 + AgO \cdot NO_5$.

### Cyanäthin: $C_{18}H_{15}N_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_3$ (?)

539. Es ist wahrscheinlich eine tertiäre Triaminbase, welche das dreiatomige Radical $C_6H_5$ (Glyceryl?) enthält.

Es entsteht durch eine isomere Umwandlung aus Cyanäthyl, wenn dieses mit Kalium zusammengebracht wird. Ein Theil des Cyanäthyls zersetzt sich hierbei in gasförmige Producte unter Bildung von Cyankalium, während ein anderer sich zu Cyanäthin umwandelt. Es ist ein farbloser, geruchloser, krystallinischer Körper, der bei 190° schmilzt und bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedet. Es geht mit 1 Aeq. Säure krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen ein.

### Pyrrol: $C_8H_5N$.

540. Pyrrol hat man einen bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen (z. B. Knochen, Steinkohlen etc.) auftretenden Körper genannt, welcher seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach sich zunächst den organischen Basen anreiht, obgleich die Salze desselben schon beim Kochen mit Wasser zersetzt werden. Es entsteht auch bei der trocknen Destillation des schleimsauren Ammoniaks:

$$C_{12}H_{10}O_{16} \cdot NH_3 = C_8H_5N + 4CO_2 + 8HO.$$

Hat man die bei der trocknen Destillation von Knochenöl übergehenden Basen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so kann man durch anhaltendes Kochen der Lösung das Pyrrol austreiben und erhält es als farbloses Oel, das zu weiterer Reinigung mit festem Kalihydrat erhitzt wird, wobei es allmälig sich mit Kali vereinigt, während fremde Beimengungen abdestillirt werden können. Auf Zusatz von Wasser scheidet der Rückstand in der Retorte Pyrrol ab, das über der Kalilauge als leichte Oelschicht schwimmt.

Das so bereitete Pyrrol ist farblos, von ätherartigem, an Chloroform erinnernden Geruch, in Wasser und Alkalien unlöslich, langsam aber vollständig in Säuren löslich. Sein specif. Gewicht ist 1,077, es siedet bei 133°, seine Dampfdichte beträgt 2,40. Einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan färbt es purpurroth, eine ausgezeichnete Reaction, durch welche sich die geringsten Spuren von Pyrrol nachweisen lassen, besonders wenn es in Dampfform damit in Berührung kommt.

Das Pyrrol färbt sich beim Stehen braun; erhitzt man die farblosen Lösungen desselben in überschüssigen Säuren, oder lässt sie tagelang stehen, so scheidet sich eine rothe, flockige Substanz (Pyrrolroth) ab. Das Pyrrolroth ist unlöslich in Wasser, Säuren oder Alkalien, wenig löslich in Alkohol oder Aether. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{24}H_{14}N_2O_2$, wonach seine Bildung durch die Gleichung

$$3\,C_8H_5N + 2HO = C_{24}H_{14}N_2O_2 + NH_3$$

erklärt werden kann.

---

## Sauerstoffhaltige Basen.

541. Diese, meistens in der Natur fertig gebildet vorkommenden Basen kennt man in Bezug auf ihre Constitution nur sehr unvollkommen. Die natürlichen Alkaloïde wirken meistens circularpolarisirend, eine Eigenschaft, welche allen künstlich dargestellten Basen abgeht.

Die meisten derselben haben sich als tertiäre Monamin- oder Diaminbasen gezeigt; sie werden nämlich durch Aufnahme von 1 Aeq. Alkoholradical in Ammoniumbasen ver-

wandelt. Die sauerstoffhaltigen Radicale dieser Basen sind meistens noch unbekannt.

Wir werden die in einzelnen Pflanzenfamilien vorkommenden Basen neben einander beschreiben.

### Alkaloïde des Opiums.

542. Das Opium, das bekanntlich durch Eintrocknen des aus Einschnitten in die unreifen Früchte von *Papaver somniferum* ausfliessenden Milchsaftes gewonnen wird, enthält eine grosse Anzahl verschiedener Alkaloïde, die man nur zum Theil genauer kennt. Die bekannteren dieser Basen sind:

| | |
|---|---|
| Morphin . . . . . | $C_{34}H_{19}NO_6$ |
| Codeïn . . . . . | $C_{36}H_{21}NO_6$ |
| Narcotin . . . . . | $C_{44}H_{23}NO_{14}$ |
| Papaverin . . . . . | $C_{40}H_{21}NO_8$ |
| Thebaïn . . . . . | $C_{38}H_{21}NO_6$ |
| Narceïn . . . . . | $C_{46}H_{29}NO_{18}$ |

Am wichtigsten von allen ist das

### Morphin: $C_{34}H_{19}NO_6 + 2HO$.

543. Um es darzustellen, kocht man das Opium mit Wasser aus, wobei das Morphin in Verbindung mit Mekonsäure und anderen Säuren sich löst; man setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, filtrirt von dem Niederschlag ab, und fügt zu der eingeengten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin abgeschieden wird. Es bildet farblose, glänzende Krystalle, die nur sehr wenig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser löslich sind. Beim Erwärmen schmilzt das Morphin, verliert 2 Aeq. Wasser und verkohlt in stärkerer Hitze. In Alkohol ist es leicht, in Aether sehr wenig löslich. Aus seinen Lösungen in Säuren wird es durch Alkalien oder alkalische Erden gefällt; der Niederschlag ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, Ammoniak löst es dagegen nicht auf. Auf diese Eigenschaften gründet sich die Darstellung des Morphins aus dem Opium.

Das Morphin bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Das Morphin bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Mit Salpetersäure

übergossen, werden sie erst roth, dann gelb gefärbt, und mit Eisenoxydlösungen geben sie eine tiefblaue Flüssigkeit.

Das chlorwasserstoffsaure Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6.HCl + 6HO$, krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser, nicht in concentrirter Salzsäure löslich sind. Mit Platinchlorid giebt das Salz einen gelben Niederschlag, $C_{34}H_{19}NO_6.HCl + PtCl_2$. Das schwefelsaure Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6.HO.SO_3$, krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln mit 5 Aeq. Krystallwasser. Das Morphin hat auf den thierischen Organismus eine sehr kräftige (narcotische) Wirkung, welche im Allgemeinen mit der des Opiums übereinstimmt, so dass es jetzt in der Heilkunde statt dessen häufig angewendet wird. Bei dem Erwärmen mit Kalihydrat entwickelt das Morphin Methylamin.

Das Morphin ist eine tertiäre Aminbase; mit Aethyljodür zusammengebracht, bildet es Krystalle von Aethylmorphinjodid, $C_{38}H_{24}NO_6J$, woraus durch Silberoxyd das Aethylmorphin als eine leicht lösliche, stark alkalische Base abgeschieden wird, welche sich wie eine Ammoniumbase verhält.

## Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6 + 2HO$.

544. Das Codeïn ist eine dem Morphin homologe Basis, die in geringer Menge in dem Opium enthalten ist. Sie wird durch Ammoniak aus ihren Lösungen nicht gefällt, und bleibt daher in der Opiumlösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft und das Codeïn durch Kali gefällt. Man löst es in Aether auf, woraus es beim Verdunsten in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems krystallisirt, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist in Wasser viel leichter löslich als die übrigen Alkaloïde des Opiums (in 80 Thln. bei 15°), und reagirt stark alkalisch. Es schmilzt bei 150° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Die Codeïnsalze sind neutral, krystallisirbar, in Wasser löslich. Durch Salpetersäure, Chlor, Brom und Cyan erleidet es ähnliche Verwandlungen wie die, welche wir beim Anilin kennen gelernt haben, und giebt folgenden abgeleiteten Basen Entstehung:

| | |
|---|---|
| Nitrocodeïn . . . . . | $C_{36}H_{20}X\ NO_6$ |
| Bromcodeïn . . . . . | $C_{36}H_{20}Br\ NO_6$ |
| Tribromcodeïn . . . . . | $C_{36}H_{18}Br_3NO_6$ |

Chlorcodeïn . . . . . $C_{36}H_{20}Cl\ NO_6$
Dicyancodeïn . . . . . $C_{36}H_{21}Cy_2NO_6$.

Das Codeïn ist, wie das ihm homologe Morphin, eine tertiäre Aminbase; mit Aethyljodür zusammengebracht, giebt es das Jodür der Ammoniumbase, Aethylcodeïn, $C_{40}H_{26}NO_6J$.

Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 170° entwickelt das Codeïn neben Ammoniak Methylamin und Trimethylamin (498).

Das Codeïn hat als Heilmittel Anwendung gefunden.

## Narcotin: $C_{44}H_{23}NO_{14}$.

545. Das Narcotin wird aus der Opiumlösung durch Ammoniak zugleich mit Morphin gefällt und durch Behandlung mit Aether, worin es sich löst, davon getrennt. Der grösste Theil des Narcotins bleibt jedoch in dem mit Wasser ausgezogenen Opium zurück. Man behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und fällt das Narcotin aus der Lösung mit kohlensaurem Natron aus. Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die bei 170° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in kochendem etwas löslich, dagegen wird es von Alkohol und von Aether in grösserer Menge aufgelöst. Die Lösungen reagiren nicht alkalisch; sie bewirken eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts. Das Narcotin ist eine schwache Basis, welche mit den Säuren krystallisirbare Salze bildet, die zum Theil schon durch Wasser zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden durch Salpetersäure nicht geröthet, ausser wenn man zugleich Schwefelsäure zusetzt. Durch Kali oder Kalk wird das Narcotin gefällt, ohne in einem Ueberschusse sich wieder aufzulösen. Es vereinigt sich auch mit Metalloxyden, z. B. mit Kali.

Die Verwandlungen des Narcotins sind von Interesse. Bei der Einwirkung von Salpetersäure spaltet sich das Narcotin in einen stickstofffreien Körper und eine starke Base Cotarnin, $C_{24}H_{13}NO_6$. Der neben dieser Base auftretende Körper wechselt je nach der Stärke der Oxydation. Zuerst entsteht:

Opianyl (Meconin) $C_{20}H_{10}O_8$, dieses geht hierauf in Opiansäure . . . $C_{20}H_{10}O_{10}$ über, welche endlich in Hemipinsäure . . $C_{20}H_{10}O_{12}$ verwandelt wird.

Erstere Verwandlung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{44}H_{23}NO_{14} = C_{24}H_{13}NO_6 + C_{20}H_{10}O_8.$$

Zur Darstellung des Opianyls behandelt man Narcotin mit mässig verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme, fällt durch Kali das Cotarnin aus, und vermischt die concentrirte Lösung mit Alkohol, welcher Opianyl nebst Opiansäure löst. Man dampft die Lösung ein und fällt durch Salzsäure Opianyl und Opiansäure; aus der Lösung des Niederschlages in kochendem Wasser krystallisirt Opianyl zuerst aus.

Das Opianyl bildet lange, farblose, in kaltem Wasser wenig in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Es schmilzt bei 110°. Es verbindet sich nicht mit Metalloxyden. Das Opianyl findet sich fertig gebildet im Opium; man hat es auch Meconin genannt.

Behandelt man Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so erhält man neben Cotarnin sogleich Opiansäure, die beim Erkalten sich in Krystallen abscheidet.

Die Opiansäure bildet farblose Krystalle von schwach bitterem Geschmack und saurer Reaction. Sie schmilzt bei 140° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter Zersetzung. Mit den Basen bildet sie neutrale krystallisirbare Salze von der Formel $MO . C_{20}H_9O_9$.

Die Opiansäure wird durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein oder Bleihyperoxyd weiter verändert und in Hemipinsäure, $C_{20}H_{10}O_{12}$, verwandelt. Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen von schwach saurem Geschmack. Sie schmilzt bei 180° und lässt sich schon in niederer Temperatur sublimiren. Mit den Basen bildet sie krystallisirbare neutrale Salze von der Formel $2MO . C_{20}H_8O_{10}$, und saure Salze, $HO . MO . C_{20}H_8O_{10}$.

Das Cotarnin, $C_{24}H_{13}NO_6$, welches neben Opiansäure bei der Oxydation des Narcotins sich bildet, krystallisirt in farblosen Nadeln von bitterem Geschmack und alkalischer Reaction. Er ist in Wasser, besonders in kochendem, in Alkohol und Aether löslich. Es vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Mit Platinchlorid giebt es ein in gelbrothen Krystallen sich abscheidendes Salz, $C_{24}H_{13}NO_6 . HCl + PtCl_2$, welches man auch unmittelbar aus Narcotin durch Behandlung mit Platinchlorid erhält.

Das Narcotin entwickelt beim Erhitzen mit Kalikalk Trimethylamin, $C_6H_9N$.

## Alkaloïde der Chinarinde.

546. Die Rinde verschiedener Arten der Gattung Cinchona enthält, neben einem eigenthümlichen Gerbstoff, Chinasäure und Chinaroth, mehrere Alkaloïde, von welchen besonders vier genauer bekannt sind:

| | |
|---|---|
| Chinin . . . . . | $C_{40}H_{24}N_2O_4$ |
| Cinchonin . . . . . | $C_{40}H_{24}N_2O_2$ |
| Chinidin . . . . . | $C_{40}H_{24}N_2O_4$ |
| Cinchonidin . . . . . | $C_{40}H_{24}N_2O_2$. |

### Chinin: $C_{40}H_{24}N_2O_4$.

547. Das Chinin kommt am reichlichsten in der Königschinarinde vor, aus der es zum Theil durch Behandlung mit Wasser, vollständig aber durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen wird. Aus der Lösung fällt man durch kohlensaures Natron, oder durch Magnesia, die Basen aus und löst das gefällte Chinin in Aether auf. Aus der ätherischen Auflösung krystallisirt das Chinin in Verbindung mit 6 Aeq. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln. Am leichtesten erhält man die Krystalle, wenn man eine verdünnte alkoholische Auflösung von Chinin an der Luft langsam verdunsten lässt. Aus seinen Lösungen in Säuren wird das Chinin durch Ammoniak als käseartiger Niederschlag gefällt. Das Chinin löst sich in 200 Thln. kochendem Wasser, weniger in kaltem, leichter dagegen in Kalkwasser, Ammoniak oder chlorkaliumhaltigem Wasser. Es schmeckt äusserst bitter und reagirt alkalisch. Mit den Säuren vereinigt es sich in zwei Verhältnissen und bildet damit neutrale und saure Salze. Letztere besitzen eine saure Reaction und sind in Wasser sehr leicht löslich, erstere reagiren neutral und sind schwer löslich.

Die Lösung der Chininsalze färbt sich, wenn sie mit Chlorwasser und hierauf mit Ammoniak versetzt wird, grün (Reaction auf Chinin).

Das wichtigste Chininsalz, welches in grosser Menge verbraucht wird, ist das neutrale schwefelsaure Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HO . SO_3 + 7HO$. Es krystallisirt in langen, strahlenförmig gestellten glänzenden Nadeln, die an der Luft

schnell 5 Aeq. Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. In kaltem Wasser ist es schwer (in 800 Thln.), in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Das saure schwefelsaure Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4.2HO.2SO_3$, krystallisirt aus einer überschüssige Säure enthaltenden Lösung in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen Prismen. Nach dem Trocknen bei 100° hat es die Eigenschaft erhalten, im Dunkeln einige Zeit zu leuchten.

Die Lösung dieses Salzes zeigt einen blauen Schiller (Fluorescenz).

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodtinctur, so scheiden sich dünne Krystallblättchen ab, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Die Krystalle sind metallisch grün, wie die Flügeldecken der Canthariden; ihre Zusammensetzung ist:

$$C_{40}H_{24}N_2O_4 . J_2 . 2(HO . SO_3) + 10HO.$$

Chlorwasserstoffsaures Chinin, neutrales, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HCl$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln.

Das saure Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2HCl$, ist sehr leicht löslich und krystallisirt schwierig. Mit Platinchlorid giebt es einen gelben, flockigen Niederschlag, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2HCl + 2PtCl_2$, der allmälig krystallisirt und in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

Das Chinin ist eine tertiäre Diaminbase. Es vereinigt sich mit Jodäthyl (sowie mit Jodmethyl) zu Aethylchininjodid, $C_{44}H_{29}N_2O_4J$, welches durch Kali nicht zersetzt wird. Das durch Silberoxyd frei gemachte Aethylchinin ist eine leicht lösliche, stark alkalische Base (Ammoniumbase).

548. Chinoïdin (Chinicin). Wenn man eine Chininlösung mit concentrirten Säuren erwärmt, oder sie einige Stunden dem Sonnenlicht aussetzt, so verliert das Chinin die Eigenschaft zu krystallisiren und verwandelt sich in Chinicin. Alkalien fällen eine harzähnliche Masse, die man in den Chininfabriken aus der Mutterlauge des Chinins durch Alkalien niederschlägt (wobei indessen noch andere Stoffe mit abgeschieden werden) und unter dem Namen Chinoïdin in den Handel bringt.

Das Chinin hat eine ausgezeichnete Wirkung auf den Organismus, und wirkt namentlich fiebervertreibend. Das Chinoïdin zeigt dieselbe Wirkung.

Die Lösung von Chinin dreht bei gewöhnlicher Tempe-

ratur die Polarisationsebene nach links, das Chinicin dreht schwach nach rechts.

Erhitzt man Chinin mit concentrirter Kalilauge, so verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen Chinolin und homologe Basen (528).

## Cinchonin: $C_{40}H_{24}N_2O_2$.

549. In den grauen Chinarinden findet sich neben Chinin eine grössere Menge von Cinchonin, welche man, mit Chinin gemengt, aus dem schwefelsauren Auszug der Rinde durch Magnesia fällt und durch Behandlung mit Aether von Chinin frei erhält. Das Cinchonin ist in kochendem Wasser schwerlöslich, leichter in Alkohol, gar nicht in Aether. Es krystallisirt in kleinen, vierseitigen Säulen, schmeckt sehr bitter und bläut rothes Lackmuspapier. Es schmilzt bei 165° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt (rechts) circularpolarisirend. Bei der Destillation mit Kalihydrat erhält man Chinolinbasen (528). Es wirkt weniger fieberwidrig als Chinin. Mit Säuren vereinigt sich das Cinchonin wie das Chinin in zwei Verhältnissen zu neutralen und sauren Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter als diese löslich sind. Man kennt z. B. zwei schwefelsaure Salze: $C_{40}H_{24}N_2O_2 . HO . SO_3 + 2HO$ und $C_{40}H_{24}N_2O_2 + 2(HO . SO_3) + 6HO$.

Mit Chlor und mit Brom behandelt giebt das Cinchonin Substitutionsproducte, welche noch den Charakter von Basen besitzen.

Das Cinchonin ist, wie das Chinin, eine tertiäre Diaminbase; mit Jodäthyl (oder Jodmethyl) vereinigt es sich zu dem Jodid einer Ammoniumbase. Trotz der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des Chinins und Cinchonins kennt man den Zusammenhang beider Basen nicht genauer, und man kann dieselben nicht in einander umwandeln.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 120 bis 130° verwandelt das Cinchonin sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine amorphe, harzartige Base, Cinchonicin genannt, deren Lösungen die Polarisationsebene schwach rechts drehen.

Behandelt man Bibromcinchonin, $C_{40}H_{22}Br_2N_2O_2$, mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine mit dem Chinin isomere, als Oxycinchonin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, bezeichnete Base.

Es muss hierbei umgekehrte Substitution und hierauf Vertretung von Br durch $HO_2$ stattfinden.

### Chinidin und Cinchonidin.

550. Statt Chinin und Cinchonin enthalten gewisse Chinarinden zwei andere diesen isomere Basen, welche unter verschiedenen Namen, Chinidin, Cinchonidin, βChinin, in mehr oder weniger reinem Zustande beschrieben wurden, wodurch grosse Verwirrung entstand. Wir wollen mit Chinidin die dem Chinin isomere Base, mit Cinchonidin die dem Cinchonin isomere Base bezeichnen.

Chinidin (βChinin): $C_{40}H_{24}N_2O_4$. Es bildet mit 4 Aeq. Wasser grosse monoklinometrische Säulen, die an der Luft verwittern; es löst sich in 45 Thln. kaltem Alkohol und in 90 Thln. kaltem Aether. Die Lösungen desselben drehen die Polarisationsebene nach rechts. Mit Ammoniak und Chlorwasser färbt es sich grün, wie das Chinin. Charakteristisch für die Base ist noch, dass sie mit 1 Aeq. Jodwasserstoffsäure ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Salz giebt.

Cinchonidin (in Deutschland gewöhnlich Chinidin genannt): $C_{40}H_{24}N_2O_2$. Es wurde aus *China Bogota* dargestellt und bildet wasserfreie, grosse, glasglänzende Krystalle, die bei 175° schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Es ist in Aether ziemlich schwer löslich (in 123 Thln.), in Weingeist dagegen ziemlich leicht löslich (in 12 Thln. bei 17°). Die Lösungen desselben drehen die Polarisationsebene links und färben sich mit Ammoniak und Chlorwasser nicht.

Die Chinidinsalze (mit 1 oder 2 Aeq. Säure) sind in Wasser und Alkohol leichter löslich als die entsprechenden Chininsalze.

---

### Alkaloïde der Strychnosarten.

551. Die Früchte und andere Theile der Strychnosarten, wie z. B. die Krähenaugen (Früchte von *Strychnos nux vomica*), die Ignatiusbohnen, das Holz von *Strychnos colubrina*, sowie wahrscheinlich auch das Pfeilgift der Ostindier (*Upas*)

enthalten zwei Alkaloïde, Strychnin und Brucin, in verschiedenem Verhältniss gemengt. Ausserdem kommt darin vielleicht noch ein drittes Alkaloïd vor, das man Igasurin genannt hat.

### Strychnin: $C_{42}H_{22}N_2O_4$.

552. Das Strychnin kommt am reichlichsten in den Ignatiusbohnen vor, doch lässt es sich auch aus den Krähenaugen darstellen. Diese werden zuerst mit Alkohol gekocht, hierauf gepulvert und mit kochendem Alkohol behandelt, worin Strychnin und Brucin sich lösen. Man fällt aus der Lösung durch essigsaures Bleioxyd Farbstoff und andere Beimengungen, und hierauf die Base durch Zusatz von Magnesia. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol behandelt, welcher das Brucin auflöst und das Strychnin hinterlässt, welches, in kochendem Weingeist gelöst, beim Erkalten krystallisirt. Das Strychnin bildet farblose, vierseitige Säulen, die selbst in kochendem Wasser fast unlöslich sind; auch wasserfreier Alkohol oder Aether löst sehr wenig davon. Die alkoholische Lösung wirkt links-circularpolarisirend. Es schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es schön violettblau gefärbt. Mit Schwefelcyankalium versetzt, scheidet es sternförmig gruppirte Krystalle von schwefelcyanwasserstoffsaurem Strychnin ab. Das Strychnin ist ein furchtbares Gift, welches schon in verhältnissmässig geringer Menge Starrkrampf bewirkt, in noch kleineren Dosen aber Anwendung als Heilmittel gefunden hat. Mit 1 Aeq. Säure vereinigt es sich zu neutralen, krystallisirbaren Salzen.

Das Strychnin ist eine tertiäre Diaminbase; mit 1 Aeq. Aethyljodür oder Amyljodür erhält man Jodide der Ammoniumbasen Aethylstrychnin oder Amylstrychnin, welche in Wasser leicht löslich und stark alkalisch sind. Ersteres bildet rhombische Krystalle.

### Brucin: $C_{46}H_{26}N_2O_8$.

553. Das Brucin krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen in Verbindung mit 8 Aeq. Wasser. Es löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether auf, schmeckt intensiv bitter und bildet mit den Säuren krystallinische Salze, welche 1 Aeq. Säure enthalten. Es wirkt links-circularpolari-

sirend. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt; versetzt man die rothe Lösung mit Zinnchlorür, so entsteht ein violetter Niederschlag. Wendet man hierbei concentrirte Salpetersäure an, so entwickelt sich salpetrigsaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot NO_3$; auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbe Krystalle von Cacotelin, $C_{40}H_{22}X_2N_2O_{10}$, aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Diese Zersetzung erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{46}H_{26}N_2O_8 + 5(HO \cdot NO_5) = C_{40}H_{22}N_4O_{18} + C_2H_3O \cdot NO_3 + C_4H_2O_8 + 2NO_2 + 4HO.$$

Bei dem Erwärmen mit Schwefelsäure und Braunstein entwickelt das Brucin Methyl-Alkohol. Es wirkt auf den Organismus ähnlich wie Strychnin, doch weniger heftig.

Das Cacotelin ist eine schwache (Nitro-) Base, deren gelbgefärbte Salze schon durch Wasser zerlegt werden.

Das Brucin verhält sich wie eine tertiäre Diaminbase; mit Jodäthyl vereinigt es sich zu Aethylbrucinjodid, $C_{50}H_{31}N_2O_8J$, woraus Silberoxyd die Ammoniumbase Aethylbrucin, $C_{50}H_{31}N_2O_9 + HO$, abscheidet.

---

## Alkaloïde der Harmalasamen.

554. Die Samen von *Peganum Harmala* (der in Südrußland häufig wildwachsenden Steppenraute) enthalten zwei verschiedene Alkaloïde, die man durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure auszieht, worauf dieselben durch Zusatz von Kochsalz aus der Lösung als salzsaure Salze gefällt werden. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, mittelst Thierkohle entfärbt, und durch allmäligen Zusatz von Ammoniak zu der warmen Lösung zuerst Harmin gefällt, worauf man durch überschüssiges Ammoniak die andere Base, Harmalin abscheidet.

555. Harmalin: $C_{26}H_{14}N_2O_2$. Es bildet in völlig reinem Zustand farblose, schuppige, perlmutterglänzende Krystalle, die sich aber leicht röthlich oder selbst braun färben. Es ist in Wasser und Aether wenig löslich, leicht in Alkohol. Bei dem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dabei. In Säuren löst es sich leicht unter gelber Färbung und bildet krystallinische Salze mit 1 Aeq. Säure, die in säurehaltigem Wasser meist

schwer löslich sind. Eigenthümlich verhält sich die Verbindung desselben mit Cyanwasserstoff, indem sie eine besondere Base, Hydrocyanharmalin, $C_{26}H_{14}N_2O_2 . CyH$, ist, welche mit den Säuren bestimmte Salze bildet.

Das Hydrocyanharmalin erhält man einfach durch Auflösen von Harmalin in verdünnter kochender Blausäure, worauf es sich beim Erkalten in dünnen, rhombischen Tafeln abscheidet. Es verändert sich nicht bei 100°, zerfällt aber bei stärkerem Erhitzen in Harmalin und Cyanwasserstoffsäure.

Das salzsaure Hydrocyanharmalin, $C_{26}H_{14}N_2O_2.CyH.HCl$, wird durch Auflösen von Hydrocyanharmalin in verdünnter Salzsäure dargestellt und scheidet sich bald als krystallinisches Pulver ab.

Nitroharmalin, $C_{26}H_{13}(NO_4)N_2O_2$, erhält man durch Kochen einer Lösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Harmalin mit starker Salpetersäure, beim Uebersättigen mit Kali, als orangefarbiges, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol sich leichter löst, als Harmalin. Mit 1 Aeq. Säure bildet es krystallisirbare, gelb gefärbte Salze. Die Verbindung desselben mit Cyanwasserstoff verhält sich wie eine eigenthümliche Base, weshalb sie Hydrocyannitroharmalin, $C_{26}H_{13}XN_2O_2 . CyH$, genannt wurde.

Durch Kochen mit einer Mischung von Salzsäure, Weingeist und etwas Salpetersäure wird das Harmalin in Harmin verwandelt.

Andere Oxydationsmittel verwandeln das Harmalin in einen rothen Farbstoff — Harmalaroth —, der in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich ist.

556. Harmin: $C_{26}H_{12}N_2O_2$. Dieses von dem Harmalin durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Wasserstoff sich unterscheidende Alkaloïd findet sich fertig gebildet in den Harmalasamen, lässt sich aber auch durch Erhitzen von chromsaurem Harmalin auf 120°, sowie auf die oben angegebene Weise aus Harmalin darstellen.

Es bildet farblose, harte und glänzende rhombische Prismen, ist beinahe unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol, etwas auch in Aether.

Es ist eine schwächere Base als Harmalin, bildet jedoch mit 1 Aeq. Säure farblose, meist schwer lösliche, krystallinische Salze.

Nitroharmin, $C_{26}H_{11}(NO_4)N_2O_2$, lässt sich nicht direct aus Harmin darstellen; es entsteht aber bei der Einwirkung starker Salpetersäure (von 1,40 specif. Gewicht) auf eine Lösung von essigsaurem Harmalin. Es bildet schwefelgelbe Krystalle, die in kochendem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

## Einzeln stehende Basen.

### Atropin: $C_{34}H_{23}NO_6$.

557. Dieses Alkaloïd ist in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*), sowie in dem Stechapfel, *Datura Stramonium* (worin man früher ein eigenthümliches Alkaloïd Daturin annahm), enthalten. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, schmeckt äuserst bitter und scharf, und erweitert, in die Augen gebracht, die Pupille ausnehmend stark. Die Salze desselben krystallisiren meist schwierig oder nicht. Das valeriansaure Atropin, $C_{34}H_{23}NO_6 + C_{10}H_{10}O_4$, wird durch Sättigen der ätherischen Lösung von Valeriansäure mit Atropin in niederer Temperatur krystallisirt erhalten. Es ist sehr giftig, geht aber unverändert in den Harn über.

### Veratrin: $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$.

558. Diese durch ihr hohes Aequivalent ausgezeichnete Base findet sich in den Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) und der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*). Sie wird aus den Samen durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, durch Kalk aus der Lösung gefällt, und durch wiederholtes Auflösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak, endlich durch Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten.

Das Veratrin krystallisirt in farblosen, an der Luft verwitternden Prismen, die nicht in kochendem Wasser, aber in Weingeist und Aether löslich sind. Es ist sehr giftig; in geringer Menge in die Nase gebracht, erregt es heftiges Niesen.

Es vereinigt sich mit 1 Aeq. Säure zu neutralen, häufig krystallisirenden Salzen.

### Berberin: $C_{40}H_{17}NO_8$.

559. Dieses sehr schwach basische Alkaloïd, welches in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, sowie auch in der Columbo-

wurzel sich findet, krystallisirt in gelben Nadeln mit 12 Aeq. Krystallwasser. Es schmilzt bei 120° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ist in Wasser löslich. Die Salze desselben sind gelb gefärbt, krystallisiren leicht, und werden aus ihren Lösungen durch einen Ueberschuss von Säuren gefällt.

Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Flocken von der Formel $C_{40}H_{17}NO_8 . HCl + PtCl_2$.

Durch Einwirkung von Wasserstoff im status nascens entsteht daraus eine farblose krystallisirbare Base: Hydroberberin, $C_{40}H_{21}NO_8$, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und noch leichter in Chloroform löslich ist. Durch Oxydationsmittel lässt sich das Hydroberberin wieder in Berberin zurückverwandeln.

$$\text{Piperin: } C_{34}H_{19}NO_6 = \left.\begin{matrix} C_{24}H_9O_6 \\ C_{10}H_{10} \end{matrix}\right\} N.$$

560. Das Piperin findet sich in den Pfefferarten, woraus es durch Auskochen mit Alkohol, Eindampfen unter Zusatz von Kalk und abermaliges Auflösen in Weingeist dargestellt wird. Es krystallisirt in farblosen Säulen, ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 100° und löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether auf. Es reagirt neutral und vereinigt sich nur schwierig mit Säuren zu Salzen, die durch Wasser zersetzt werden, doch kennt man ein Platindoppelsalz desselben, $C_{34}H_{19}NO_6 . HCl + PtCl_2$, wodurch die basische Natur des Piperins erwiesen ist.

Das Piperin liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 210° eine flüchtige organische Base (Piperidin), die man indessen leichter durch Kochen von Piperin mit alkoholischer Kalilösung gewinnt; während hierbei Piperidin überdestillirt, vereinigt sich das Kali mit dem andern Spaltungsproduct, der Piperinsäure. Folgende Gleichung erklärt die Verwandlung:

$$C_{34}H_{19}NO_6 + 2HO = C_{24}H_{10}O_8 + C_{10}H_{11}N.$$

561. Piperidin: $C_{10}H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{10} \\ H \end{matrix}\right\} N$. Es ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die bei 106° siedet. Die Dampfdichte desselben beträgt 2,97, entsprechend 4 Vol.

Mit den Säuren bildet es neutral reagirende, meist leicht krystallisirbare Salze.

Das Piperidin enthält noch 1 Aeq. durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoff. Beim Zusammenbringen mit Aethyljodür findet unter starker Wärmeentwickelung eine Verbindung statt; durch Zusatz von Kalilauge scheidet sich Aethylpiperidin: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ als farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit ab, die bei 128° siedet. Es bildet mit 1 Aeq. Säure neutral reagirende, krystallinische Salze.

Das Aethylpiperidin vereinigt sich beim längeren Erwärmen mit Aethyljodür damit zu Biäthylpiperidinammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + C_4H_5J = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NJ$, woraus durch Silberoxyd ein Diäthylpiperidin als stark alkalische, nicht flüchtige Ammoniumbase abgeschieden wird. Es bildet beim Verdampfen der Lösung leicht zerfliessliche Krystalle von bitterem Geschmack.

Behandelt man Piperidin mit Chloriden der Säureradicale, z. B. mit Benzoylchlorid, so wird 1 Aeq. Wasserstoff desselben durch Benzoyl vertreten und man erhält somit Benzoylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}N$, als eine leicht schmelzbare krystallinische Verbindung, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung dem Piperin entspricht. Das Piperin steht offenbar, wie letzteres, den eigentlichen Amiden näher als den Basen, insofern es ausser einem Alkoholradical (Amylen?) auch ein Säureradical enthält.

562. Piperinsäure: $HO . C_{24}H_9O_7 = \left.\begin{matrix}C_{24}H_9O_6\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Nach dem Kochen der alkoholischen Lösung von Kalihydrat mit Piperin scheidet sich das piperinsaure Kali in gelblich weissen, seideglänzenden Krystallen ab, und dieses liefert auf Zusatz von Salzsäure einen hellgelben, fein krystallinischen Niederschlag von Piperinsäure. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in kochendem Alkohol, sowie in Aether. Mit 1 Aeq. Base giebt sie meist schwer lösliche oder unlösliche neutrale Salze.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Säure, indem Wasserstoff frei wird, Protocatechusäure, $C_{14}H_6O_8$, Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure:

$$C_{24}H_{10}O_8 + 16HO = C_{14}H_6O_8 + C_4H_4O_4 + C_4H_2O_8 + C_2O_4 + 14H.$$

Durch Behandlung mit Natriumamalgam in wässeriger

Lösung nimmt die Piperinsäure 2 At. Wasserstoff auf und geht in Hydropiperinsäure, $C_{24}H_{12}O_8$, über, die farblose bei 63° schmelzende Krystalle bildet.

Guanin: $C_{10}H_5N_5O_2 = \left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2N \\ C_4H_2O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_4H_2CyO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2.$

563. Es wurde zuerst aus peruanischem Guano dargestellt (worin etwa 3/4 Proc. enthalten sind), später hat man es in den Excrementen der Spinnen gefunden und kürzlich wurde es als Bestandtheil der Pancreasdrüse der Säugethiere nachgewiesen.

Zur Darstellung desselben aus Guano kocht man diesen unter Zusatz von Wasser und Kalkhydrat so lange, bis eine abfiltrirte Probe nur wenig gefärbt erscheint, filtrirt und übersättigt die Lösung mit Essigsäure, wobei das Guanin mit etwas Harnsäure gemengt niederfällt. Durch Auflösen in kochender verdünnter Salzsäure trennt man es von der Harnsäure und fällt das gelöste Guanin durch überschüssiges Ammoniak.

Es bildet ein farbloses, unkrystallinisches Pulver, das in Wasser, Alkohol, Aether, sowie in Ammoniak unlöslich ist, von Säuren, sowie von Kalihydrat, aber leicht gelöst wird. Es vereinigt sich mit 1 oder 2 Aeq. Säure zu krystallinischen Salzen, z. B. $C_{10}H_5N_5O_2 . 2HCl$ und $C_{10}H_5N_5O_2 . HCl$; $C_{10}H_5N_5O_2 . HCl + 2PtCl_2 + 4HO$. Mit den Basen bildet es ebenso krystallinische Verbindungen, z. B. $C_{10}H_5N_5O_2 + 2(NaO . HO)$ oder $C_{10}H_5N_5O_2 + 2(BaO . HO)$. Die Salze desselben werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt. Charakteristisch ist die Verbindung $C_{10}H_5N_5O_2 + AgO . NO_5$, welche in kochender Salpetersäure nur sehr schwer löslich, in kalter Salpetersäure unlöslich ist und in feinen glänzenden Krystallnadeln sich abscheidet.

Verdampft man eine Lösung von Guanin in rauchender Salpetersäure auf einem Platinblech, so hinterbleibt ein glänzend gelber Rückstand, der auf Zusatz von Kali sich unter rothgelber Färbung löst, die beim Verdunsten violettroth wird.

Nach obigem Schema nehmen wir in dem Guanin 3 Aeq. Cyan und das Radical Glycolyl (oder Cyanacetyl) an, wodurch seine Beziehungen zu Xanthin, Kreatinin und ähnlichen Körpern deutlich angezeigt sind.

Das Guanin wird durch salpetrige Säure in Xanthin verwandelt. Versetzt man Guanin mit ziemlich concentrirter Salzsäure und fügt allmälig chlorsaures Kali zu, so verwandelt es sich in Parabansäure, Guanidin und Kohlensäure (indem gleichzeitig ein wenig Xanthin entsteht). Nachdem völlige Lösung stattgefunden hat, erhält man beim Eindampfen Krystalle von Parabansäure, $C_6H_2N_2O_6$ (welche auch unter denselben Verhältnissen aus Harnsäure entsteht), und durch Behandeln des Rückstandes mit Aetherweingeist geht salzsaures Guanidin in Lösung über. Zur Isolirung des Guanidins dampft man diese Lösung ein, setzt schwefelsaures Silberoxyd zu und erhält so schwefelsaures Guanidin, welches endlich mit Barytwasser versetzt wird, bis die Schwefelsäure gefällt ist. Beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum hinterbleibt das Guanidin (Cyanodiamin).

$$\text{Guanidin: } C_2H_5N_3 = \left.\begin{matrix}C_2N\\H_5\end{matrix}\right\}N_2.$$

564. In kleiner Menge entsteht es aus Biuret durch Behandlung mit trockner Chlorwasserstoffsäure in der Wärme.

Es bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle von stark alkalischem Geschmack; es zieht aus der Luft leicht Kohlensäure an und giebt damit ein alkalisch reagirendes, in schönen quadratischen Säulen krystallisirendes Salz $C_2H_5N_3 . HO . CO_2$. Das salpetersaure Guanidin krystallisirt leicht in farblosen Prismen, die in Wasser schwierig sich lösen. Das schwefelsaure Guanidin ist in Wasser leicht, nicht in Alkohol löslich. Das salzsaure Guanidin ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; mit Platinchlorid bildet es ein in Wasser und Weingeist leicht, in absolutem Alkohol wenig lösliches Doppelsalz, $C_2H_5N_3 . HCl + PtCl_2$, das in schönen, gelbrothen Prismen krystallisirt.

Das kohlensaure Guanidin ist nicht flüchtig; beim Erhitzen schmilzt es und hinterlässt unter Entwickelung von Wasser und kohlensaurem Ammoniak einen Rückstand von Pseudomellon (126), $3(C_2H_5N_3 . HO . CO_2) = C_6N_4 + 5NH_3 + 3CO_2 + 3HO$.

Die Verwandlung des Guanins in Parabansäure und Guanidin erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_{10}H_5N_5O_2 + 6O + 2HO = C_6H_2N_2O_6 + C_2H_5N_3 + C_2O_2.$$

Entsprechende Phenylverbindungen haben wir früher in dem Melanilin (517), dem Cyanotriphenyldiamin (518)

kennen gelernt; die Methylverbindung wird später als Methyluramin (574) beschrieben.

### Sarkin (Hypoxanthin): $C_{10}H_4N_4O_2$.

565. Diese von dem Guanin in der Zusammensetzung durch NH verschiedene, in manchen Eigenschaften aber ihm ähnliche schwache Base ist ein Bestandtheil des Muskelfleisches der Wirbelthiere, und findet sich, wie es scheint, auch in anderen Theilen des thierischen Organismus, namentlich in der Milz.

Aus dem Fleisch gewinnt man es in folgender Weise. Die Mutterlauge des Kreatins (570) wird mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Kupferoxyd gekocht, wobei Sarkin-Kupferoxyd niederfällt. Der Niederschlag wird, in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, und die hierbei sich abscheidenden Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Sarkin in ziemlich starker Salpetersäure kochend gelöst und die filtrirte Lösung abgekühlt, wobei dasselbe Salz in reinem Zustande auskrystallisirt. Durch Kochen mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd verwandelt man diese in Sarkin-Silberoxyd und zersetzt letzteres mit Schwefelwasserstoffgas, worauf man das Sarkin durch kochendes Wasser auszieht und durch Verdunsten oder Erkalten rein erhält.

Das Sarkin ist ein weisses, feines Pulver, das unter dem Mikroskop in Form feiner Nadeln erscheint; es verändert sich nicht bei 150°, zersetzt sich aber bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Entwickelung von Blausäure, Cyansäure, und hinterlässt einen verkohlten Rückstand. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, reichlicher in kochendem Wasser, verdünnten Säuren, Ammoniak, Kali oder Barytwasser.

Die Verbindungen des Sarkins mit Schwefelsäure und Salpetersäure, welche in farblosen Krystallen erhalten werden, zerfallen auf Zusatz von Wasser. Das salzsaure Sarkin, $C_{10}H_4N_4O_2 . HCl + 2HO$, wird nach dem Auflösen von Sarkin in kochender concentrirter Salzsäure, beim Erkalten in perlmutterglänzenden Krystalltafeln erhalten. Mit Platinchlorid bildet es ein krystallinisches Doppelsalz:

$$C_{10}H_4N_4O_2 . HCl + PtCl_2.$$

Das Sarkin vereinigt sich, wie das Guanin, mit 2 Aeq. Base;

die Barytverbindung $C_{10}H_4N_4O_2 + 2(BaO . HO)$ bildet farblose, in Wasser lösliche Krystalle.

Salpetersaures Silberoxyd giebt in der mit Salpetersäure versetzten Lösung von Sarkin einen Niederschlag, $C_{10}H_4N_4O_2 . AgO . NO_5$, der in kochender Salpetersäure sich löst und beim Erkalten beinahe vollständig in feinen Krystallnadeln sich abscheidet. In ammoniakalischer Lösung giebt Sarkin mit Silberlösung einen gelatinösen, farblosen Niederschlag, $C_{10}H_2Ag_2N_4O_2 + 2HO$, der bei 120° 1 Aeq. Wasser verliert. In Wasser und Ammoniak ist derselbe ganz unlöslich.

Beim Verdampfen einer Lösung von Sarkin in Salpetersäure im Wasserbade hinterbleibt ein farbloser Rückstand, der in Kali sich ohne Färbung löst. Erhitzt man denselben mit Salpetersäure stärker, so färbt er sich gelb und löst sich hierauf mit rothgelber Farbe in Kalilauge, ähnlich wie dies bei dem mit Salpetersäure eingedampften Guanin der Fall ist.

## Xanthin, Theobromin, Caffeïn (Theïn).

566. Diese drei Stoffe, welche ihren Formeln zufolge in eine homologe Reihe geordnet werden können, zeigen auch in ihren Eigenschaften und ihren Verwandlungen vielfache Uebereinstimmung. Die Formeln derselben lassen sich in folgender Weise bezeichnen:

Xanthin $C_{10}H_4N_4O_4 = \left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2O_2 \\ C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_2O_2 \\ CyO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$

Theobromin $C_{14}H_8N_4O_4 = \left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2O_2 \\ C_6H_4O_2 \\ H . C_2H_3 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_2O_2 \\ C_6H_4CyO_2 \\ H . C_2H_3 \end{matrix}\right\} N_2$

Caffeïn $C_{16}H_{10}N_4O_4 = \left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2O_2 \\ C_6H_4O_2 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_2O_2 \\ C_6H_4CyO_2 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2$

Den hier gewählten Formeln zufolge sind diese Körper Diamine, welche die Radicale Carbonyl, Cyan, Glycolyl oder Cyanacetyl, Lactyl oder Cyanpropionyl, und Methyl enthalten, weshalb ihre basischen Eigenschaften nur sehr schwach sind.

### Xanthin: $C_{10}H_4N_4O_4$.

567. Dieser, unter dem Namen Xanthicoxyd, zuerst als ein äusserst seltener Bestandtheil von Harnsteinen beschriebene Körper, wurde später durch Verwandlung des Guanins erhalten und ist hierauf als ein im thierischen Organismus, in sehr geringer Menge, allgemein verbreiteter Stoff nachgewiesen worden. Es wird constant durch den Harn abgeschieden.

Man erhält es am leichtesten aus dem Guanin. Eine Lösung von Guanin in starker, kochender Salpetersäure wird mit salpetrigsaurem Kali so lange versetzt, bis eine reichliche Entwickelung rother Dämpfe sich zeigt:

$$C_{10}H_5N_5O_2 + NO_3 = C_{10}H_4N_4O_4 + HO + 2N.$$

Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Xanthin, gemengt mit einem Nitroproduct, in gelben Flocken ab, die man in kochendem Ammoniak löst und so lange mit Eisenvitriollösung versetzt, bis anstatt des anfänglich niederfallenden Eisenoxyds schwarzes Eisenoxydoxydul sich bildet. Die Nitroverbindung wird durch das Eisenoxydul zu Xanthin reducirt. Die filtrirte ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdampfen ein Gemenge von Xanthin und schwefelsaurem Ammoniak, welch' letzteres mit kaltem Wasser ausgezogen wird.

Das Xanthin hinterbleibt hierbei als farbloses, unkrystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser äusserst wenig und in kochendem Wasser etwas mehr löslich ist. Es löst sich in Säuren, besonders in der Wärme, reichlich, und die Lösungen scheiden beim Erkalten krystallinische Verbindungen ab, die zum Theil durch Wasser zersetzt werden. Das schwefelsaure Xanthin, $C_{10}H_4N_4O_4 + 2(SO_3HO)$, bildet perlmutterglänzende Blättchen, die beim Waschen mit Wasser reines Xanthin in derselben Form hinterlassen. Das salzsaure Xanthin, $C_{10}H_4N_4O_4 + HCl + 2HO$, bildet kugelförmige Aggregate rhombischer Krystalle. Es bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Das Xanthin löst sich leicht in Ammoniak und Kalilauge; aus ersterer Lösung hinterbleibt es beim Verdunsten in zusammenhängenden Blättern. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt die Lösung des Xanthins in Salpetersäure einen flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen leichter, als dies bei Guanin und Sarkin der Fall ist, löst und beim Erkalten entweder in hautartigen Massen (die unter dem

Mikroskop aus äusserst feinen Nadeln bestehend sich zeigen oder feinen zu Kugeln vereinigten Kryställchen sich abscheidet. Die ammoniakalische Lösung von Xanthin giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelatinösen Niederschlag, $C_{10}H_4N_4O_4 + 2AgO$ oder $C_{10}H_2Ag_2N_4O_4 + 2HO$, der in Ammoniak nicht löslich ist, und sich beim Kochen damit nicht verändert, ausser bei Gegenwart von überschüssiger Silberlösung, wobei er sich schwärzt.

Dampft man Xanthin mit überschüssiger Salpetersäure auf dem Platinblech ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der gegen Kali sich genau wie der aus Guanin erhaltene gelbe Körper verhält.

Das Xanthin liefert, in Berührung mit etwas Ferment und Wasser, Harnsäure, $C_{10}H_4N_4O_6$, neben anderen Producten.

Guanin, Sarkin und Xanthin gleichen einander, und kommen gemeinsam im thierischen Organismus vor. Durch die Unlöslichkeit in Wasser und Ammoniak lässt sich Guanin von den beiden anderen Körpern leicht unterscheiden. Sarkin und Xanthin sind, obgleich ersteres in kochendem Wasser viel leichter löslich ist als letzteres, doch schwieriger von einander zu trennen. Das krystallinisch abgeschiedene salzsaure Xanthin ist indessen, selbst in warmem Wasser, so wenig löslich, dass es von beigemengtem salzsaurem Sarkin dadurch leicht befreit werden kann.

### Theobromin: $C_{14}H_8N_4O_4$.

568. Das in den Kakaobohnen (von *Theobroma Cacao*) enthaltene Alkaloïd wird ähnlich wie das Caffeïn dargestellt. Man erhält es als ein krystallinisches Pulver, das selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich ist, und noch schwieriger von Alkohol und Aether gelöst wird. Es reagirt neutral und bildet mit den Säuren krystallinische Salze, die durch Wasser zersetzt werden. Es lässt sich sublimiren, und gleicht auch sonst in seinem Verhalten dem Caffeïn; wie dieses liefert es bei der Behandlung mit Kali Methylamin. Gegen Chlor verhält es sich ähnlich wie das Caffeïn. Leichter als in Wasser löst es sich in Ammoniak; die Lösung in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelatinösen Niederschlag, der in kochendem Ammoniak sich anfangs löst, bei fortgesetztem Kochen aber, indem das Ammoniak entweicht, als farbloses, krystallinisches Pulver niederfällt. Nach dem Trocknen bei 140° hat es die Formel $C_{14}H_7AgN_4O_4$.

Das Theobromin giebt mit salpetersaurem Silberoxyd in saurer Lösung einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag:

$$C_{14}H_8N_4O_4 + AgO \cdot NO_5.$$

Erhitzt man Theobrominsilber mit Methyljodür in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so verwandelt es sich in Caffeïn, indem gleichzeitig Jodsilber sich bildet:

$$C_{14}H_7AgN_4O_4 + C_2H_3J = C_{16}H_{10}N_4O_4 + AgJ.$$

Caffeïn: $C_{16}H_{10}N_4O_4$.

569. Das in dem Caffee enthaltene Alkaloïd kommt gleichfalls in dem Thee vor, weshalb man es auch Theïn genannt hat. Man hat es noch in mehreren anderen Pflanzen gefunden, z. B. in den Blättern von *Ilex paraguayensis* (Paraguay-Thee) und in den Früchten von *Paullinia sorbilis* (Guarana). Künstlich hat man es, wie oben angegeben, aus Theobromin dargestellt. Der Thee enthält bis zu 4 Proc., der Caffee höchstens 1 Proc. Es lässt sich am leichtesten aus dem Thee darstellen, indem man seinen wässerigen Auszug mit Bleiessig fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und eindampft.

Es krystallisirt mit 2 Aeq. Wasser in feinen, seideartigen Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und hierauf bei 225 schmelzen und unzersetzt sublimiren. In der Kälte ist es in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften und seine Salze werden durch Wasser zersetzt. Das Platindoppelsalz des Caffeïns ist körnig krystallinisch und besitzt die Formel: $C_{16}H_{10}N_4O_4 \cdot HCl + PtCl_2$. Das Caffeïn bildet ferner noch mit salpetersaurem Silberoxyd und Einfach-Chlorquecksilber schwer lösliche Verbindungen.

Mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt es keinen Niederschlag; beim Kochen damit findet eine geringe Schwärzung statt.

Beim Kochen mit Barytwasser zersetzt es sich in eine stärkere Base, Caffeïdin, $C_{14}H_{12}N_4O_2$, und Kohlensäure: $C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2HO = C_{14}H_{12}N_4O_2 + C_2O_4$. Das Caffeïdin zerfällt beim weiteren Kochen mit Barythydrat in neue Producte, z. B. Methylamin, Ammoniak u. a. Mit wässerigem Chlor oder Salpetersäure behandelt, wird es unter Bildung von Blausäure (welche indessen durch das Chlor eine weitere Veränderung erleidet) in Amalinsäure (Dimethylalloxantin),

$C_{12}H_7N_2O_8$, richtiger $C_{24}H_{14}N_4O_{16} = C_{16}(C_2H_3)_4N_4O_{14} + 2HO$, verwandelt:

$$C_{16}H_{10}N_4O_4 + 5O = C_{12}H_7N_2O_8 + 2C_2HN + HO.$$

Die Amalinsäure bildet farblose Krystalle, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind, und mit den fixen Alkalien oder Baryt veilchenblau sich färben, welche Farbe beim Erwärmen verschwindet. Sie färbt die Haut roth. In Berührung mit Luft und Ammoniak wird sie violett, und durch Behandlung mit Wasser erhält man zinnoberrothe, vierseitige Prismen. Durch längere Behandlung mit Chlor wird die Amalinsäure wieder zerstört und in Cholestrophan (Dimethylparabansäure), $C_{10}H_6N_2O_6$, übergeführt, das in breiten, silberglänzenden Blättern krystallisirt und schon bei 100° sublimirbar ist:

$$C_{12}H_7N_2O_8 + 3O = C_{10}H_6N_2O_6 + 2CO_2 + HO.$$

Die Dimethylparabansäure lässt sich leicht aus parabansaurem Silberoxyd, $C_6Ag_2N_2O_6$, durch Erwärmen mit Methyljodür darstellen.

Die Beziehungen zwischen den Zersetzungsproducten des Guanins, Caffeïns, Kreatinins und der Harnsäure sind hiernach unverkennbar.

Das Caffeïn bewirkt, innerlich genommen, Zittern und Herzklopfen.

## Kreatin und Kreatinin.

570. Das Kreatin ist ein nie fehlender Bestandtheil des Fleisches aller Wirbelthiere, aus dem es durch Behandlung mit kaltem Wasser ausgezogen wird. In geringer Menge kommt es auch im Gehirn und anderen Theilen des thierischen Organismus vor. Um es von vielen anderen beigemengten Stoffen zu trennen, erhitzt man den wässerigen Auszug des Muskelfleisches zum Kochen, filtrirt von dem gerinnenden Albumin ab, und fällt durch Zusatz von Barytwasser alle Phosphorsäure aus, worauf das eingedampfte Filtrat beim Erkalten Krystalle von Kreatin abscheidet, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt.

Das Kreatinin kommt in geringer Menge im Fleisch, reichlicher im Harn vor. Es entsteht aus Kreatin bei der Einwirkung von Säuren, wobei 2 Aeq. Wasser abgeschieden werden. Wenn man aus diesen Salzen die Säure durch überschüssige Basen abscheidet, so verwandelt sich ein Theil des

Kreatinins wieder in Kreatin. Wir können die Constitution dieser Stoffe durch folgende Formeln ausdrücken:

$$\text{Kreatinin } \left.\begin{matrix} C_2 N \\ C_4 H_2 O_2 \\ C_2 H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2; \quad \text{Kreatin } \left.\begin{matrix} C_2 N \\ C_4 H_2 O_2 \\ C_2 H_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N_2 \\ O_2 \end{matrix}$$

worin $C_4 H_2 O_2$ das Radical der Glycolsäure und des Glycocolls bezeichnet.

571. Das Kreatin, $C_8 H_9 N_3 O_4 + 2 HO$, krystallisirt in wasserhellen, glänzenden, schief rhombischen Säulen, die bei 100° unter Verlust von 2 Aeq. Krystallwasser undurchsichtig und weiss werden. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (in 74 Thln.), in kochendem löst es sich dagegen reichlich, nicht in wasserfreiem Alkohol oder Aether. Es vereinigt sich mit Säuren zu leicht löslichen, sauer reagirenden Salzen, welche man durch Verdunsten der Lösung des Kreatins in Säuren in niederer Temperatur krystallisirt erhält. Das salpetersaure Kreatin, $C_8 H_9 N_3 O_4 . HO . NO_5$, krystallisirt in grossen, kurzen Prismen. Löst man Kreatin aber in Säuren auf und erhitzt die Lösung, so verwandelt es sich unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser in Kreatinin: $C_8 H_9 N_3 O_4 = C_8 H_7 N_3 O_2 + 2 HO$.

Beim Kochen mit Barythydrat und Wasser spaltet sich das Kreatin in Sarkosin (573) und Harnstoff.

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd entsteht unter Abscheidung von Quecksilber oxalsaures Methyluramin:

$$C_8 H_9 N_3 O_4 + 4 Hg O = C_4 H_7 N_3 + C_4 H_2 O_8 + 4 Hg.$$

Auch beim Erwärmen von Kreatin mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure erhält man Methyluramin (574). Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt das Kreatin neben Ammoniak auch Methylamin.

572. Kreatinin, $C_8 H_7 N_3 O_2$. Das Kreatinin, dessen Vorkommen oben angegeben wurde, gewinnt man aus dem Harn in folgender Weise: Man fällt aus frischem Harn (am besten Menschenharn) durch Zusatz von Chlorcalcium und Kalk alle Phosphorsäure, engt ihn hierauf ein und setzt eine concentrirte Lösung von Chlorzink zu, wodurch Kreatinin-Chlorzink entsteht, welches sich allmälig abscheidet.

Das Kreatinin-Chlorzink kann man durch Kochen mit Bleioxyd von Chlorzink befreien, worauf die Lösung beim Eindampfen ein Gemenge von Kreatinin und Kreatin hinterlässt, woraus man das Kreatinin durch Kochen mit Alkohol auszieht.

Leichter gewinnt man das Kreatinin aus dem Kreatin; man dampft dieses mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ein, wobei schwefelsaures Kreatinin hinterbleibt, aus dem man durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt die Schwefelsäure abscheidet.

Das Kreatinin bildet farblose, schief rhombische Säulen; es ist in Wasser leicht löslich, reagirt alkalisch und vereinigt sich mit 1 Aeq. Säure zu krystallisirbaren, meist löslichen Salzen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in morgenrothen, durchsichtigen Säulen krystallisirendes Doppelsalz, $C_8H_7N_3O_2 . HCl + PtCl_2$, welches in Wasser, schwieriger in Weingeist löslich ist.

Das Kreatinin-Chlorzink, $C_8H_7N_3O_2 + ZnCl$, welches in feinen zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirt, ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, in Weingeist unlöslich, weshalb es als ein gutes Mittel zur Trennung des Kreatinins von anderen Stoffen dient.

Bei der Zersetzung des Kreatinin-Chlorzinks mit Schwefelammonium wird stets ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser wieder in Kreatin verwandelt. Auch in wässeriger Lösung, besonders in alkalischer, verwandelt sich das Kreatinin beim Stehen allmälig in Kreatin, welches auskrystallisirt.

Erhitzt man Kreatinin mit Jodäthyl und Alkohol längere Zeit auf 100°, so bildet sich jodwasserstoffsaures Aethylkreatinin, $C_{12}H_{11}N_3O_2 . HJ$, woraus man durch Silberoxyd das Jod abscheidet und das freie Aethylkreatinin durch Verdampfen in strahlenförmig gruppirten Nadeln erhält. Es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, nicht in Aether, reagirt stark alkalisch; die Krystalle entsprechen der Formel $C_{12}H_{11}N_3O_2 + 2HO$. Erhitzt man das Aethylkreatinin nochmals mit Jodäthyl, so tritt kein weiteres Atom Aethyl in die Verbindung ein.

$$\text{Sarkosin: } C_6H_7NO_4 = \begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$$

573. Wenn man Kreatin mit starkem Barytwasser kocht, so entweicht allmälig Ammoniak und es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder, während die Flüssigkeit Sarkosin gelöst enthält, das man nach dem Ausfällen des Baryts mit Kohlensäure durch Eindampfen in farblosen, rhombischen Säulen krystallisirt erhält. Das Kreatin zerlegt sich hierbei unter Auf-

nahme von Wasser in Sarkosin und Harnstoff, welcher letztere weiter in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:

$$C_8H_9N_3O_4 + 2HO = C_6H_7NO_4 + C_2H_4N_2O_2.$$

Man erhält es auch aus Chloressigsäure durch Kochen mit Methylamin:

$$C_4H_3ClO_4 + C_2H_5N = C_6H_7NO_4 + HCl.$$

Das Sarkosin (isomer mit Alanin [580]) ist sehr leicht in Wasser, schwierig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Es besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben, schmeckt süsslich scharf; es beginnt schon bei 100° zu sublimiren, schmilzt aber erst in höherer Temperatur. Mit den Säuren bildet es sauer reagirende, sehr leicht lösliche Salze; mit Zweifach-Chlorplatin ein in grossen honiggelben Octaëdern krystallisirendes Salz: $C_6H_7NO_4 . HCl + PtCl_2 + 2HO$.

Wir haben oben das Sarkosin als Glycocoll bezeichnet, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist. In der That entwickelt es beim Erhitzen mit Natronkalk Methylamin, während das Glycocoll hierbei nur Ammoniak liefert. Auch durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure zersetzt, erhält man aus Sarkosin Methylamin.

$$\text{Methyluramin: } C_4H_7N_3 = \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_2H_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$$

574. Es ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins beim Behandeln mit Quecksilberoxyd, oder mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure. In ersterem Falle krystallisirt oxalsaures Methyluramin beim Erkalten, woraus man durch Zusatz von Kalkmilch die Oxalsäure abscheidet. Beim Verdunsten hinterbleibt das Methyluramin als schwierig krystallisirende, farblose Masse von stark alkalischer Reaction. Mit 1 Aeq. Säure bildet es krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid ein in gelben Rhomboëdern krystallisirtes Doppelsalz, $C_4H_7N_3 . HCl + PtCl_2$. Beim Erhitzen mit Kali liefert es neben Ammoniak auch Methylamin. Es ist die Methylverbindung des Guanidins (564).

$$\text{Methylparabansäure: } C_8H_4N_2O_6 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_4O_4 \\ H . C_2H_3 \end{matrix}\right\} N_2.$$

575. Leitet man in eine Lösung von Kreatinin einen Strom salpetriger Säure, so findet ein Aufbrausen statt und nach einiger Zeit scheidet sich das salpetersaure Salz einer schwachen Base in Krystallen ab. Durch Zusatz von Ammo-

niak wird die Base als weisses amorphes Pulver abgeschieden, welches in verdünnten Säuren löslich ist und damit krystallinische Salze bildet. Die Zusammensetzung derselben ist nicht sicher ermittelt; wahrscheinlich erscheint die Formel: $C_8H_8N_4O_4$. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° liefert sie Methylparabansäure und Salmiak:

$$C_8H_8N_4O_4 + 2HO = C_8H_4N_2O_6 + 2NH_3.$$

Die Methylparabansäure bildet lange, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, die beim Erhitzen leicht schmelzen und unzersetzt sublimiren. Mit concentrirter Silberlösung giebt sie einen Niederschlag. Die Verbindung steht zu Parabansäure (808) und Cholestrophan (569) in der nächsten Beziehung, und zeigt einen gewissen Zusammenhang zwischen den Mutterstoffen, der Harnsäure, dem Kreatin, Guanin und Caffeïn an.

### Glycocyamin, $C_6H_7N_3O_4$, und Glycocyamidin, $C_6H_5N_3O_2$.

576. Diese beiden dem Kreatin und Kreatinin ähnlichen Basen, die ihren Formeln nach als ersteren homolog betrachtet werden könnten, entstehen aus Cyanamid und Glycocoll. Werden diese in wässeriger Lösung zusammengebracht, so scheidet sich nach kurzer Zeit Glycocyamin in kleinen rundlichen weissen Krystallen ab. Die Bildung desselben erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_2H_2N_2 + C_4H_5NO_4 = C_6H_7N_3O_4.$$

Es ist in 126 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Alkohol oder Aether löslich. In Säuren löst es sich leicht, indem es mit 1 Aeq. derselben krystallisirbare Salze bildet. Das salzsaure Salz, $C_6H_7N_3O_4 . HCl$, bildet farblose grosse Prismen; mit Platinchlorid entsteht ein leicht in gelbrothen, monoklinometrischen Prismen krystallisirendes Doppelsalz, $C_6H_7N_3O_4 . HCl . PtCl_2 + 2aq.$

Eine Lösung von Glycocyamin giebt mit essigsaurem Kupferoxyd, beim Kochen, einen hellblauen krystallinischen Niederschlag, $C_6H_6CuN_3O_4$.

Erhitzt man salzsaures Glycocyamin auf 160°, so schmilzt es unter Verlust von 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in salzsaures Glycocyamidin, $C_6H_5N_3O_2 . HCl$, welches mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirtes Doppelsalz, $C_6H_5N_3O_2 . HCl . PtCl_2 + 2$ aq., bildet, das schon bei 100° 2 Aeq. Wasser verliert. Durch Abscheidung der Salzsäure mit

Silberoxyd erhält man das Glycocyamidin in leicht löslichen Krystallen, von alkalischer Reaction.

Insofern die Radicale des Cyanamids und Glycocolls in diesen Verbindungen anzunehmen sind, lässt sich ihre Constitution durch die Schemata:

$$\left.\begin{matrix} C_2\,N \\ C_4\,H_2\,O_2 \\ H_5 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_2\,N \\ C_4\,H_2\,O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$$

ausdrücken, welche den oben dem Kreatin und Kreatinin gegebenen entsprechen, wenn man darin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertritt.

## Alanine.

577. Diese Verbindungen bilden eine eigene homologe Gruppe. Es gehören hierher:

Glycocoll . . . . $C_4\,H_5\,NO_4 = \left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$

Alanin . . . . . $C_6\,H_7\,NO_4 = \left.\begin{matrix} C_6\,H_4\,O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$

Butalanin . . . . $C_8\,H_9\,NO_4 = \left.\begin{matrix} C_8\,H_6\,O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$

Valalanin . . . . $C_{10}H_{11}NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_8\,O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$

Leucin . . . . . $C_{12}H_{13}NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_{10}O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$

Sie sind sämmtlich sehr schwache Basen ohne Reaction auf Pflanzenfarben, welche indessen mit den Säuren sich zu krystallisirbaren, sauer reagirenden Salzen vereinigen. Sie verbinden sich auch mit Metalloxyden, besonders mit Bleioxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd, sowie auch mit Salzen, besonders mit salpetersauren. Mit salpetriger Säure zerlegen sie sich in wässeriger Lösung leicht, das Glycocoll z. B. in Glycolsäure, nach der Gleichung:

$$C_4H_5NO_4 + NO_3 = C_4H_4O_6 + 2N + HO,$$

und liefern dabei Säuren der Glycolsäurereihe.

Man kennt zwei Methoden zur künstlichen Darstellung dieser Stoffe; nämlich 1. durch Behandlung einer Mischung von Blausäure und den Ammoniak-Verbindungen der Aldehyde mit Salzsäure:

$$C_2NH + C_4H_4O_2 \cdot NH_3 + 2HO = C_6H_7NO_4 + NH_3$$

und 2. durch Einwirkung von Ammoniak auf einfach gechlorte oder gebromte fette Säuren; z. B.:

$$C_4H_3ClO_4 + NH_3 = C_4H_5NO_4 + HCl.$$

Sie sind zum Theil im Thierorganismus fertig gebildet enthalten, theils auch einfache Spaltungsproducte organischer Materien.

Ihren Eigenschaften zufolge können diese Stoffe ebensogut zu den Basen, wie zu den Säuren gerechnet werden; dem entsprechend leiten wir sie von dem gemischten Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}H\\\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O_2$ Ammoniak + Wasser oder Ammoniumoxydhydrat ab und nehmen an, dass 1 Aeq. Wasserstoff des Wassers und 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks zusammen durch ein zweiatomiges Radical (z. B. $C_4H_2O_2$) vertreten sind. Sie enthalten daher noch 1 Aeq. durch Metalle leicht vertretbaren Wasserstoff, und das Ammoniak hat die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, nicht verloren. In Analogie mit den einbasischen Säuren würde die Formel des Glycocolls $HO \cdot C_4H_2(NH_2)O_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_2(NH_2)O_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$ geschrieben werden können. Das hier angenommene Radical ist das der Essigsäure, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Amid ($NH_2$) vertreten ist. Man kann das Glycocoll daher auch als Amidoessigsäure bezeichnen, doch ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, mit Säuren Verbindungen einzugehen, durch diese Formel weniger deutlich angezeigt, als durch obige.

$$\text{Glycocoll: } C_4H_5NO_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_3\end{matrix}\right\}N\,O_2$$

578. Das Glycocoll (Glycolin, Leimzucker) wird aus verschiedenen thierischen Stoffen durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien erhalten, z. B. aus Leim, Hippursäure, Salicylursäure und Cholsäure. Die Entstehung desselben aus Hippursäure geschieht nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure}} + 2HO = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}}.$$

Es bildet sich beim Erwärmen der Monochloressigsäure, oder Monobromessigsäure mit Ammoniak.

Am besten stellt man es aus der Hippursäure dar. Man

kocht diese mit concentrirter Salzsäure einige Stunden lang, dampft die Lösung fast bis zur Trockne ein, löst den Rückstand in kaltem Wasser, wobei die meiste Benzoësäure zurückbleibt, und scheidet die gelöste Chlorwasserstoffsäure durch Bleioxydhydrat ab. Aus der filtrirten Lösung fällt man das Blei durch Schwefelwasserstoff, worauf beim Eindampfen das Glycocoll in harten, durchsichtigen Krystallen erhalten wird. Es hat einen süssen Geschmack, weshalb es früher Leimzucker genannt wurde. Es ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, fast unlöslich in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu sublimiren. Mit Aetzbaryt erhitzt, liefert es Methylamin, neben Ammoniak, mit Natronkalk nur letzteres.

Das Glycocoll verbindet sich mit den Säuren in verschiedenen Verhältnissen. Das schwefelsaure Glycocoll, $C_4H_5NO_4 . HO . SO_3$, wird nur schwierig in Krystallen erhalten. Durch Zusatz von Alkohol zu der schwefelsauren Lösung des Glycocolls wird stets ein Salz in rechtwinkeligen Prismen von der Formel $3(C_4H_5NO_4) . 2(HO . SO_3)$ gefällt.

Das Glycocoll vereinigt sich mit der Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Verhältnissen; bei einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure bildet sich stets das Salz von der Formel: $C_4H_5NO_4 . HCl$, das in langen, farblosen Prismen krystallisirt und in Wasser, sowie in Weingeist, sehr leicht löslich ist. Mit Platinchlorid bildet es ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, krystallinisches Doppelsalz, $C_4H_5NO_4 . HCl + PtCl_2$.

Eine wässerige Lösung von Glycocoll löst viele Metalloxyde auf, indem es mit ihnen salzartige Verbindungen bildet, die beim Abdampfen in Krystallen erhalten werden. Das durch Kochen mit Kupferoxyd dargestellte Glycocoll-Kupferoxyd, $C_4H_4CuNO_4 + HO$, krystallisirt in tiefblauen Nadeln, die in Alkohol unlöslich sind. Sie verlieren bei 100° 1 Aeq. Krystallwasser. Die Silberoxydverbindung, die man in farblosen Krystallen erhält, hat die Formel: $C_4H_4AgNO_4$. Selbst mit Kali vereinigt sich das Glycocoll zu leicht zerfliesslichen Krystallen.

Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen krystallisiren leicht. Das glycocoll-salpetersaure Kali, $C_4H_5NO_4 + KO . NO_5$, und das glycocoll-salpetersaure Silberoxyd, $C_4H_5NO_4 + AgO . NO_5$, bilden farblose Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind.

Diglycolamidsäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_2O_2\\H_3\end{matrix}\right\}N O_4$ und

Triglycolamidsäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_2O_2\\C_4H_2O_2\\H_3\end{matrix}\right\}N O_6$

579. Diese beiden Säuren, welche zu der Diglycolsäure und der noch nicht dargestellten Triglycolsäure in demselben Verhältniss stehen, wie das Glycocoll zur Glycolsäure, entstehen zugleich mit Glycocoll bei dem Kochen der Monochloressigsäure mit wässerigem Ammoniak. Dampft man die Lösung ein, lässt den entstandenen Salmiak möglichst vollständig auskrystallisiren, und kocht das Filtrat mit Bleioxydhydrat, so scheidet sich triglycolamidsaures Bleioxyd ab, während die Lösung Glycocoll und diglycolamidsaures Bleioxyd enthält. Fällt man das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff aus und kocht die freie Säure mit basisch kohlensaurem Zinkoxyd, so scheidet sich schwerlösliches diglycolamidsaures Zinkoxyd ab.

Die Triglycolamidsäure bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle, die in Alkohol und Aether unlöslich sind. Sie kann sich mit 3 Aeq. Metalloxyd verbinden, bildet aber leicht saure Salze. Das neutrale Kalk- und Barytsalz ist in Wasser schwer löslich; das Silbersalz, $C_{12}H_6Ag_3NO_{12}$, bildet in Wasser fast unlösliche Krystalle.

Die Diglycolamidsäure bildet grosse rhombische Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, reichlicher in warmem Wasser löslich sind, aber nicht in Alkohol oder Aether. Mit 2 Aeq. Kupferoxyd bildet sie schwerlösliche, blaue Krystalle, $C_8H_5Cu_2NO_8 + 2$ aq. Das entsprechende Zinksalz ist selbst in kochendem Wasser kaum löslich. Das Silbersalz, $C_8H_5Ag_2NO_8$, bildet ein sandartiges, in Wasser unlösliches Pulver.

Die Entstehung dieser Säuren lässt sich nach folgenden Gleichungen erklären:

$$C_4H_3ClO_4 + NH_3 = C_4H_5NO_4 + HCl$$
$$2\,C_4H_3ClO_4 + NH_3 = C_8H_7NO_8 + 2\,HCl$$
$$3\,C_4H_3ClO_4 + NH_3 = C_{12}H_9NO_{12} + 3\,HCl$$

$$\text{Alanin: } C_6H_7NO_4 = \begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_3 \end{matrix}\Big\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$$

580. Diese Base wurde noch nicht in der Natur gefunden, sondern künstlich aus Aldehyd und Blausäure erzeugt, $C_4H_4O_2 + C_2NH + 2HO = C_6H_7NO_4$. Kocht man nämlich eine Mischung von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure mit verdünnter Salzsäure und dampft die Lösung ein, so krystallisiren Salmiak und salzsaures Alanin, welches letztere in Alkohol sich löst und durch Behandlung mit Bleioxydhydrat von der Salzsäure getrennt wird. Die Lösung enthält Alanin mit Bleioxyd verbunden; sie wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und liefert beim Eindampfen perlmutterglänzende, rhombische Säulen, die in Wasser leicht, wenig in Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Sie schmecken süss und reagiren neutral. Bei dem Erhitzen sublimiren sie zum Theil unzersetzt. Ein Theil zersetzt sich dabei in Kohlensäure und Aethylamin (Dimethylamin?):

$$C_6H_7NO_4 = C_2O_4 + C_4H_7N.$$

Das Alanin bildet mit den Säuren in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Auch bildet es ein in schönen gelbrothen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz: $C_6H_7NO_4 . HCl + PtCl_2$. Mit den Metalloxyden vereinigt es sich genau wie das Glycocoll, sowie auch mit salpetersaurem Silberoxyd. Mit salpetriger Säure behandelt, verwandelt es sich leicht unter Entwickelung von Stickstoff in Milchsäure.

Aus der Milchsäure kann man auch wieder Alanin durch folgendes Verfahren erhalten. Man verwandelt diese zuerst in Lactylchlorid (Chlorpropionylchlorid 242), welches durch Zusatz von Alkohol in Chlorpropionsäureäther, $C_6H_4Cl(C_4H_5)O_4$, übergeht. Durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak liefert dieser Alanin, neben Alkohol und Salmiak:

$$C_6H_4Cl(C_4H_5)O_4 + 2NH_3 + 2HO = C_6H_7NO_4 + NH_4Cl + C_4H_6O_2.$$

Der Chlorpropionsäureäther verhielte sich hiernach abweichend von den anderen Aetherarten, insofern man nach der Regel die Bildung von Chlorpropionamid: $C_6H_4ClO_2 . H_2N$, erwarten müsste. Es ist jedoch möglich, dass das Alanin erst ein secundäres Zersetzungsproduct dieser Verbindung ist: $C_6H_4ClO_2 . H_2N + 2HO = C_6H_7NO_4 + HCl$.

### Leucin: $C_{12}H_{13}NO_4$.

581. Das Leucin wurde zuerst im faulen Käse gefunden und daher Käseoxyd genannt, später wurde es in verschiedenen Theilen des thierischen Organismus (in der Leber, dem Hirn, dem Pancreas) entdeckt. Es bildet sich nämlich bei der Zersetzung der thierischen, eiweissartigen Stoffe und des Leims, Horns, der Wolle u. s. w., sowohl durch Fäulniss, als auch bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien, sowie ohne Zweifel auch beim thierischen Stoffwechsel. Man erhält es auch entsprechend der Bildungsweise des Alanins, aus einer Mischung von Valeraldehyd-Ammoniak und Blausäure beim Eindampfen mit Salzsäure: $C_{10}H_{10}O_2 + C_2NH + 2HO = C_{12}H_{13}NO_4$. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Schüppchen, die sich fettig anfühlen und von Wasser nur schwierig benetzt werden. Es schmilzt beim Erhitzen über 100° und lässt sich unzersetzt sublimiren. Beim raschen Erhitzen, sowie bei der Destillation mit wasserfreiem Baryt, zerfällt es in Kohlensäure und Amylamin:

$$C_{12}H_{13}NO_4 = C_2O_4 + C_{10}H_{13}N.$$

In Wasser ist es schwer löslich, schwieriger noch in Alkohol, nicht in Aether. Es verbindet sich mit Säuren, z. B. Salpetersäure, $C_{12}H_{13}NO_4.HO.NO_5$, sowie mit Basen, z. B. mit Bleioxyd und mit Salzen, namentlich salpetersauren Salzen.

Das Leucin liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure die der Milchsäure homologe Leucinsäure, $C_{12}H_{12}O_6$. Mit Kalihydrat erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Valeriansäure, $C_{12}H_{13}NO_4 + 2KO = KO.C_{10}H_9O_3 + K.C_2N + 2H + 2HO$. Mit Bleihyperoxyd oxydirt es sich so, dass ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verbrennt, während ein sauerstofffreier Körper (Valeronitril, $C_{10}H_9N$) gleichzeitig frei wird. Diese Oxydation, welche das Eigenthümliche hat, dass das Hauptproduct derselben ein sauerstofffreier Körper ist, gleicht in dieser Beziehung der Oxydation der Valeriansäure im Kreise des galvanischen Stroms. Die Zersetzung des Leucins durch den Sauerstoff des Bleihyperoxyds geschieht nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{13}NO_4 + 4O = C_{10}H_9N + 2CO_2 + 4HO.$$

## Sogenannte Amidosäuren.

582. An die vorhergehende Gruppe schliesst sich eine Reihe ähnlicher Verbindungen, welche, da man zuerst die Fähigkeit derselben mit Basen sich zu vereinigen bemerkte, als **Amidosäuren** bezeichnet wurden. Hierher gehören:

Amidobenzoësäure . . . $HO.C_{14}H_4(NH_2)O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{II}{H}_4\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ O_2\end{matrix}\Big\}N$ (Benzaminsäure)

Diamidobenzoësäure . . $HO.C_{14}H_3(NH_2)_2O_3$ „ $\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{II}{H}_3\\ H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ O_2\end{matrix}\Big\}N_2$

Amidotoluylsäure . . . $HO.C_{16}H_6(NH_2)O_3$ „ $\left.\begin{matrix}C_{16}H_6\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ O_2\end{matrix}\Big\}N$ (Toluaminsäure)

Amidocuminsäure . . . $HO.C_{20}H_{10}(NH_2)O_3$ „ $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{10}\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ O_2\end{matrix}\Big\}N$ (Cumaminsäure)

Diese Verbindungen vereinigen sich wie das Glycocoll mit Säuren zu sauer reagirenden, krystallisirbaren Salzen; es lässt sich aber auch 1 Aeq. Wasserstoff derselben durch Metalle vertreten, wodurch sie den Charakter von Säuren zeigen. Ersetzt man darin 1 Aeq. Wasserstoff durch ein Alkoholradical, so verlieren sie die Fähigkeit, sich mit Basen zu vereinigen, während die basischen Eigenschaften dadurch noch erhöht werden. Wir leiten sie daher am besten von dem combinirten Typus Wasser + Ammoniak ab, und nehmen an, dass 1 Aeq. Wasserstoff des Wassers und 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks zusammen durch ein zweiatomiges Radical vertreten sind, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\\ C_{14}\overset{II}{H}_4O_2\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ \\ O_2\end{matrix}\qquad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ C_{14}H_4O_2\\ Ag\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ \\ O_2\end{matrix}\qquad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ C_{14}H_4O_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ \\ O_2\end{matrix}$$

Sie werden durch Reduction der Nitrosäuren mit Schwefelammonium oder Essigsäure und Eisen erhalten; die Amidobenzoësäure z. B. aus der Nitrobenzoësäure nach der Gleichung

$$C_{14}H_5(NO_4)O_4 + 6HS = C_{14}H_5(NH_2)O_4 + 4HO + 6S.$$

583. **Amidobenzoësäure**, $C_{14}H_7NO_4$. Zur Darstellung derselben leitet man in die kochende Lösung von Nitrobenzoësäure in überschüssigem Ammoniak einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, giesst nach stattgefundener Zersetzung die

Lösung von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und neutralisirt mit Essigsäure, wobei die Amidobenzoësäure in farblosen, prismatischen Krystallen von süss-säuerlichem Geschmack sich abscheidet. Sie ist in kaltem Wasser wenig, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol löslich.

Die Verbindungen derselben mit Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich und krystallisiren schwierig; mit den schweren Metallen bildet sie meist unlösliche oder schwer lösliche Salze.

Das Silbersalz, $C_{14}H_6AgNO_4$, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser sich nicht löst.

Die salpetersaure Amidobenzoësäure, $C_{14}H_7NO_4 + HO.NO_5$, bildet farblose, prismatische, in kochendem Wasser leicht lösliche Krystalle.

Die salzsaure Verbindung: $C_{14}H_7NO_4 + HCl$, bildet feine, in überschüssiger Salzsäure wenig lösliche Nadeln; mit Platinchlorid bildet sie ein in gelben Nadeln krystallisirendes, leicht lösliches Doppelsalz: $C_{14}H_7NO_4.HCl + PtCl_2$.

Bei der trocknen Destillation liefert die Amidobenzoësäure nur Spuren von Anilin, wodurch sie von der isomeren Anthranilsäure (631) sich unterscheidet. Während ferner letztere mit salpetriger Säure Salicylsäure liefert, erhält man aus Amidobenzoësäure in wässeriger Lösung dadurch die Oxybenzoësäure, $C_{14}H_6O_6$ (231).

Der Amidobenzoëäther, $C_{14}H_6(C_4H_5)NO_4$, wird durch Reductionsmittel aus dem Nitrobenzoëäther erhalten. Es ist eine in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, welche mit 1 Aeq. Säure krystallinische Salze bildet, aber mit Metalloxyden sich nicht vereinigt. Durch Kalilauge wird sie unter Austritt von Alkohol in amidobenzoësaures Kali verwandelt.

584. Diamidobenzoësäure: $C_{14}H_8N_2O_4$. Sie bildet sich aus Dinitrobenzoësäure durch Einwirkung von Reductionsmitteln (Schwefelwasserstoff oder Essigsäure und Eisen) und krystallisirt, doch schwierig, weil sie in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Sie vereinigt sich nicht mit Basen, bildet aber mit 2 Aeq. Säure krystallinische Salze; z. B.: $C_{14}H_8N_2O_4 + 2HCl$.

Die übrigen analogen Verbindungen beschreiben wir nicht näher, da sie hinsichtlich ihrer Bildung (durch Reduction aus Nitrotoluylsäure, und Nitrocuminsäure) und Eigenschaften der Benzaminsäure ganz entsprechen.

585. Diazobenzoë-Amidobenzoësäure: $2HO.C_{28}H_9N_3O_6 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ C_{14}H_4O_2 \\ H_3 \\ N \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N_2 \\ O_4 \end{matrix}$ Sie entsteht aus Amidobenzoësäure beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung, oder bei der Behandlung mit Salpetrigsäure-Aether:

$$2C_{14}H_7NO_4 + NO_3 = C_{28}H_{11}N_3O_8 + 3HO,$$

indem also in 2 Mol. Amidobenzoësäure 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff vertreten werden.

Sie scheidet sich in kleinen orangegelbgefärbten Krystallen ab, die beinahe unlöslich in Wasser, Alkohol oder Aether sind, dagegen in Alkalien sich leicht lösen. Sie verpufft beim Erhitzen auf 180°. Mit 2 Aeq. Base bildet sie meist unlösliche Salze, die beim Erhitzen verpuffen. Beim Kochen mit überschüssigen Alkalien werden sie unter Entwickelung von Stickstoffgas zersetzt.

Beim Erwärmen mit starken Mineralsäuren zersetzt sie sich unter Entwickelung von Stickstoffgas, das unter Aufschäumen entweicht; wendet man hierbei Salzsäure an, so entstehen Chlorbenzoësäure und salzsaure Amidobenzoësäure: $C_{28}H_{11}N_3O_8 + 2HCl = C_{14}H_5ClO_4 + C_{14}H_7NO_4 . HCl + 2N$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure bei Gegenwart von Wasser geht die Diazoamidobenzoësäure zunächst in Oxybenzoësäure, $C_{14}H_6O_6$, über, welche jedoch leicht weiter in Nitrosäuren verwandelt wird.

Erwärmt man dagegen die Säure mit Alkohol und leitet einen Strom von salpetriger Säure ein, so entsteht Salylsäure, $C_{14}H_6O_4$, indem der Alkohol reducirend einwirkt.

## Aethylenoxydamine (Oxyäthylenbasen).

586. Das Aethylenoxyd vereinigt sich beim Vermischen mit wässerigem Ammoniak damit zu organischen Basen, die ihrer Zusammensetzung nach als aus Aethylenoxyd und Ammoniak bestehend betrachtet werden können. Man kennt jetzt folgende von diesen Basen:

Monäthylenoxydamin (Monoxyäthylenamin) . . . . . $C_4H_4O_2 . NH_3 = \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ N \end{matrix}$

Diäthylenoxydamin (Dioxyäthylenamin) . . . . . $2C_4H_4O_2 . NH_3 = \left.\begin{matrix} 2C_4H_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ N \end{matrix}$

Triäthylenoxydamin . . . . . $3C_4H_4O_2 . NH_3 = \left.\begin{matrix}3\,C_4H_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_6\\N\end{matrix}$
(Trioxyäthylenamin)

Teträthylenoxydamin . . . . . $4C_4H_4O_2 . NH_3 = \left.\begin{matrix}4\,C_4H_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_8\\N\end{matrix}$
(Tetraoxyäthylenamin)

Penthäthylenoxydamin . . . . $5C_4H_4O_2 . NH_3 = \left.\begin{matrix}5\,C_4H_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_{10}\\N\end{matrix}$
(Pentoxyäthylenamin)

Sie sind im Allgemeinen nicht krystallisirbar, von alkalischer Reaction, nicht unzersetzt flüchtig, und geben mit 1 Aeq. Säure meist krystallisirbare Salze.

Das Monäthylenoxydamin, $C_4H_4O_2 . NH_3$, entsteht auch bei der Behandlung von einfach-salzsaurem Aethylenoxyd mit Ammoniak und lässt sich von gleichzeitig gebildetem Diäthylenoxydamin dadurch trennen, dass man beide in Platindoppelsalze überführt, von welchen ersteres, $C_4H_4O_2 . NH_3 . HCl + PtCl_2$, in wasserfreiem Weingeist leichter löslich ist als letzteres. Das salzsaure Salz bildet farblose, schon unter 100° schmelzbare Krystalle, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind.

Das Diäthylenoxydamin, $C_8H_{11}NO_4$, und Triäthylenoxydamin, $C_{12}H_{15}NO_6$, entstehen hauptsächlich beim Stehen einer Mischung von Aethylenoxyd mit concentrirtem wässerigen Ammoniak. Man verdampft im Wasserbade zur Trockne, neutralisirt den Rückstand mit Salzsäure und trennt mit wasserfreiem Alkohol das Salzgemenge in unlösliches salzsaures Triäthylenoxydamin, $C_{12}H_{15}NO_6 . HCl$, und lösliches salzsaures Diäthylenoxydamin; auf Zusatz von Platinchlorid scheidet die Lösung das Platindoppelsalz, $C_8H_{11}NO_4 . HCl + PtCl_2$, in rhombischen Prismen ab, während gleichzeitig vorhandenes Monäthylenoxydamin gelöst bleibt und auf Zusatz von Aether als Platindoppelsalz gefällt wird.

Das Triäthylenoxydamin ist im freien Zustand eine stark alkalische syrupdicke Flüssigkeit, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

Wird es mit einfach-salzsaurem Aethylenoxyd auf 100° erhitzt, so entstehen Polyäthylenoxydamine, von welchen namentlich das Teträthylenoxydamin und Pentäthylenoxydamin nachgewiesen sind. Es sind dies alkalisch-reagirende Basen, die mit Salzsäure meist unkrystallisirbare Salze und mit Platinchlorid Doppelsalze bilden, von welchen jedoch die letzteren nicht mehr krystallisiren. Im Allgemeinen nehmen

die basischen Eigenschaften um so mehr ab, je mehr Aethylenoxyd in die Verbindung getreten ist.

$$\text{Tyrosin: } C_{18}H_{11}NO_6 \text{ oder } C_{14}\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_4O_2\\H_3\end{matrix}\right\}N\,O_4$$

587. Das Tyrosin (von *τυρός*, Käse) ist eine schwache Base, die mit den Säuren nur unbeständige Verbindungen bildet, während es mit den Metalloxyden viel leichter sich vereinigt.

Es ist ein Product der Zersetzung der meisten Thierstoffe, z. B. der eiweissartigen Körper, Federn, Haare, des Horns, wird aber auch aus diesen ähnlichen Pflanzenstoffen erhalten, z. B. aus der Hefe, und zwar sowohl durch Einwirkung starker Säuren, der Alkalien, als auch durch Fäulniss. Daher kommt es zuweilen im thierischen Organismus fertig gebildet vor wie in krankhafter Leber, der Milz und im Pankreas. Es ist ein Bestandtheil der Cochenille.

Man gewinnt es am besten aus Hornspänen, die mit verdünnter Schwefelsäure 12 Stunden lang gekocht werden, worauf man mit Kalkmilch übersättigt, und die filtrirte Lösung stark einengt. Durch Uebersättigen mit Essigsäure scheidet man das Tyrosin ab, während das stets gleichzeitig vorhandene Leucin gelöst bleibt.

Es bildet seideglänzende, büschelförmig vereinigte feine Nadeln, die beim Trocknen sich zu einer papierartigen Masse zusammenziehen. Es löst sich in 150 Thln. kochendem und in 1900 Thln. kaltem Wasser, äusserst wenig in Weingeist, nicht in Aether. In verdünnter Salzsäure löst es sich leicht; auf Zusatz von concentrirter Salzsäure scheidet sich die Verbindung $C_{18}H_{11}NO_6 + HCl$ in Krystallnadeln ab, die durch Wasser in ungelöstes Tyrosin und sich lösendes zweifach salzsaures Salz zerlegt werden. In Alkohol lösen sie sich leicht, nicht in Aether. Aehnlich verhalten sich die Verbindungen mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

Das Tyrosin löst sich leicht in Ammoniak, Kali- oder Natronlauge; setzt man Tyrosin zu warm gesättigtem Barytwasser, so entsteht Tyrosin-Baryt, $C_{18}H_9Ba_2NO_6 + 4aq.$, der sich in dicken Krystallnadeln abscheidet. Mit Silber bilden sich zwei Verbindungen; $C_{18}H_{10}AgNO_6 + aq.$, ist krystallinisch und wird durch Neutralisation einer Mischung von salpetersaurem Silberoxyd und überschüssiges Ammoniak enthaltender Tyro-

sinlösung mit Salpetersäure erhalten. Eine zweite amorphe Verbindung, $C_{18}H_9Ag_2NO_6 + aq.$, entsteht durch Fällen einer Silberlösung mit einer concentrirten Lösung von Tyrosin in Ammoniak.

Löst man Tyrosin in ziemlich starker Salpetersäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit bräunlichgelbe Krystalle von salpetersaurem Nitrotyrosin, $C_{18}H_{10}XNO_6 . HO . NO_5$, ab, aus deren wässeriger Lösung durch Ammoniak das Nitrotyrosin, $C_{18}H_{10}XNO_6$, in schwefelgelben Krystallen gefällt wird. Es ist unlöslich in Weingeist und Aether, schwerlöslich selbst in kochendem Wasser.

Dinitrotyrosin: $C_{18}H_9X_2O_6$. Dampft man Tyrosin oder Nitrotyrosin mit Salpetersäure ein, zieht den Rückstand mit kaltem Wasser erst aus, und löst ihn dann in kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten Dinitrotyrosin in zarten goldgelben Blättchen. Es löst sich leicht in Weingeist, weniger in Aether. Es vereinigt sich nicht mehr mit Säuren, aber leicht mit Basen.

Durch Einwirkung von Chlor oder Brom liefert das Tyrosin Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$, oder Bromanil und in ersterem Falle ausserdem gechlortes Aceton.

Bei der Behandlung von Tyrosin mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme entstehen mehrere gepaarte Schwefelsäuren, welche gemeinsam die Reaction zeigen, durch Eisenchlorid, selbst in verdünnter Lösung violett gefärbt zu werden. Genauer untersucht sind folgende zwei isomere Säuren:

Die einbasische Tyrosinschwefelsäure, $HO . C_{18}H_{10}NO_5 . S_2O_6$, entsteht beim Erwärmen von Tyrosin mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad, und wird nach dem Ausfällen der überschüssigen Schwefelsäure mit Baryt in schwerlöslichen krystallinischen Krusten erhalten. Ihr Barytsalz, $BaO . C_{18}H_{10}NO_5 . S_2O_6$, durch Auflösen der Säure in Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Eindampfen dargestellt, bildet eine gummiartige Masse.

Die zweibasische Tyrosinschwefelsäure, $2HO . C_{18}H_9NO_4 . 2SO_3$, wird durch Behandlung von Tyrosin mit 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure in stärkerer Hitze erhalten, und nach dem Uebersättigen mit kohlensaurem Baryt schiesst ihr Barytsalz, $2BaO . C_{18}H_9NO_4 . 2SO_3 + 6 aq.$, in farblosen kleinen Warzen an.

Als Reactionen auf Tyrosin sind anzuführen: Beim Erwärmen von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Tyrosinlösung

färbt sich diese roth und scheidet einen rothbraunen Niederschlag ab. Erwärmt man Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so färbt die filtrirte Lösung Eisenchlorid violett. Diese Reaction, sowie das Auftreten von Chloranil bei der Zersetzung des Tyrosins mit Chlor, deuten Beziehungen desselben zur Salicylsäure an, welchen wir in obigem Schema einen Ausdruck gegeben haben.

### Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2$.

588. Der Harnstoff findet sich im Harn aller Thiere, sowie auch in anderen thierischen Flüssigkeiten, wie im Blut, im Fruchtwasser, in der Glasfeuchtigkeit des Auges der Säugethiere; reichlich in der Leber, den Muskeln und anderen Theilen der Knorpelfische. Er lässt sich aber auch künstlich darstellen durch Zusammenbringen von Cyansäure und Ammoniak, wobei das anfänglich gebildete cyansaure Ammoniumoxyd, $NH_4O \cdot C_2NO$, sich bald, besonders beim gelinden Erwärmen, in den isomeren Harnstoff umsetzt. Der Harnstoff entsteht ferner bei dem Erhitzen von Kohlensäureäther (oder Urethan) mit wässerigem Ammoniak auf 150° (neben Alkohol):

$$2C_4H_5O \cdot 2CO_2 + 2NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + 2C_4H_6O_2,$$

sowie unter gewissen Umständen bei der Einwirkung der Chlorkohlensäure auf Ammoniak (neben Salmiak):

$$C_2O_2Cl_2 + 4NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + 2NH_4Cl.$$

Aus Kreatin und Allantoïn entsteht er durch die Einwirkung der Alkalien, aus Harnsäure, Guanin und Xanthin durch Oxydation, aus Cyanamid durch Einwirkung von Säuren, sowie auf mehreren anderen Wegen. Am leichtesten stellt man Harnstoff dar, wenn man cyansaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak in wässeriger Lösung vermischt, die Lösung eindampft und aus dem Rückstande, welcher aus schwefelsaurem Kali und Harnstoff besteht, letzteren mit Weingeist auszieht. Aus dem Menschenharn lässt sich der Harnstoff ebenfalls leicht gewinnen. Der im Wasserbade eingeengte Harn wird mit Salpetersäure versetzt, worauf die ganze Masse zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Man lässt die Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, krystallisirt den salpetersauren Harnstoff aus Wasser um, unter Zusatz von Thierkohle (welche den Farbstoff aufnimmt) und zersetzt denselben durch kohlensauren Baryt, wobei die Salpetersäure sich mit dem

Baryt vereinigt und der Harnstoff frei wird, den man aus dem eingedampften Rückstand mit Alkohol auszieht.

Der Harnstoff krystallisirt in langen, farblosen Prismen von 1,45 specif. Gewicht, die geruchlos sind und wie Salpeter schmecken. Bei 120° schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Ammoniak. In Wasser ist er äusserst leicht löslich; er löst sich in 5 Thln. kaltem Alkohol, leichter noch in warmem; in Aether ist er fast unlöslich. Die Lösungen reagiren neutral.

Der Harnstoff vereinigt sich, wie das Glycocoll, mit Säuren, mit Metalloxyden, sowie mit Salzen.

Salpetersaurer Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2 . HO . NO_5$, scheidet sich aus Harnstofflösungen auf Zusatz von Salpetersäure in weissen, glänzenden Schuppen ab, die in Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Salpetersäure aber sehr schwer löslich sind. Beim Erhitzen auf 150° zersetzt er sich plötzlich unter heftiger Gasentwickelung.

Oxalsaurer Harnstoff: $2(C_2H_4N_2O_2 . HO)C_4O_6 + 4HO$. Der Harnstoff wird aus seinen Lösungen ebenso durch Oxalsäure wie durch Salpetersäure in dünnen, langen Blättern gefällt, die schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich sind.

Die meisten anderen Salze des Harnstoffs sind in Wasser leicht löslich.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2 + AgO . NO_5$, scheidet sich in grossen, rhombischen Prismen beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd ab.

In ähnlicher Weise vereinigt sich der Harnstoff mit salpetersaurem Natron, Kalk, Magnesia u. s. w.

Die Verbindung von Harnstoff und Chlornatrium, $C_2H_4N_2O_2 + NaCl + 2HO$, scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz ab. Dasselbe Salz erhält man in grossen gefärbten Krystallen durch Abdampfen von Menschenharn. Die Anwesenheit einer kleinen Menge von Harnstoff in Kochsalzlösung bewirkt, dass das beim Verdunsten sich abscheidende Kochsalz in Octaëdern krystallisirt.

Setzt man zu einer mit Kali alkalisch gemachten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein blendend weisser, fast unlöslicher Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd: $4HgO . C_2H_4N_2O_2$. Wendet man dage-

gen eine Lösung von Einfach-Chlorquecksilber an, so ist der Niederschlag sandig, körnig und gelb gefärbt. Seine Formel ist:

$$3\,HgO\,.\,C_2H_4N_2O_2.$$

Feuchtes Silberoxyd verwandelt sich in einer Harnstofflösung in eine graue, krystallinische Masse von Harnstoff-Silberoxyd: $3AgO\,.\,C_2H_4N_2O_2$.

Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein schneeweisser, flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt. Man erhält

entweder $C_2H_4N_2O_2\,.\,4\,HgO\,.\,NO_5$
oder $C_2H_4N_2O_2\,.\,3\,HgO\,.\,NO_5$
oder $C_2H_4N_2O_2\,.\,2\,HgO\,.\,NO_5$

Durch Messen der Menge einer bestimmten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche zur Ausfällung des Harnstoffs erforderlich ist, kann man leicht die Menge des in einer Lösung enthaltenen Harnstoffs bestimmen.

Man fügt eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd so lange tropfenweise zu der verdünnten Harnstofflösung, bis eine herausgenommene Probe durch kohlensaures Natron gelb gefällt wird. Die Verbindung von Harnstoff mit Quecksilberoxyd und Salpetersäure, $C_2H_4N_2O_2 + 4\,HgO + NO_5$, welche sich aus verdünnten Lösungen niederschlägt, ist weiss und wird durch kohlensaures Natron nicht verändert, während überschüssig zugesetzte Quecksilberoxydlösung sich durch gelbe Färbung mittelst kohlensauren Natrons zu erkennen giebt. Indem man zuerst mit einer gewogenen Menge reinen Harnstoffs die Probe vornimmt, bestimmt man die der Quecksilberlösung entsprechende Menge von Harnstoff. Bei der Anwendung von Harn muss die Phosphorsäure erst durch eine Mischung von Barythydrat und salpetersaurem Baryt ausgefällt werden.

Die Constitution des Harnstoffs lässt sich durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ versinnlichen, während das cyansaure Ammoniak als $\left.\begin{matrix}C_2N\,O\\NH_4O\end{matrix}\right\}$ betrachtet wird.

589. Der Harnstoff erleidet zahlreiche Zersetzungen, von welchen wir die wichtigsten anführen.

Beim Erhitzen auf 150 bis 160° entweicht Ammoniak, und der anfangs geschmolzene Rückstand erstarrt zu einer Masse

von Cyanursäure: $3\,(C_2H_4N_2O_2) = C_6H_3N_3O_6 + 3NH_3$. Gleichzeitig finden indessen ausser dieser Hauptumsetzung andere in geringerem Maassstabe statt, so dass der Rückstand ausser Cyanursäure noch Ammelid, $C_6H_4N_4O_4$, und Biuret, $C_4H_5N_3O_4$, enthält. Diese Zersetzungen erfolgen nach den Gleichungen:

$$3\,(C_2H_4N_2O_2) = C_6H_4N_4O_4 + 2NH_3 + 2HO$$
$$2\,(C_2H_4N_2O_2) = C_4H_5N_3O_4 + NH_3.$$

Das Biuret entsteht auch, wenn schwefelsaurer Harnstoff mit cyansaurem Kali in wässeriger Lösung erwärmt wird:

$$KO\,.\,C_2NO + C_2H_4N_2O_2 + HO\,.\,SO_3 = C_4H_5N_3O_4 + KO\,.\,SO_3.$$

Das Biuret enthält zweimal das Radical des Harnstoffs; es lässt sich betrachten als $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$. Es bildet kleine, farblose Krystalle, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen und durch Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Kali roth gefärbt werden.

Das Biuret zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäuregas in Cyanursäure, Harnstoff, Guanidin, Ammoniak und Kohlensäure; diese Producte verdanken folgenden zwei, gleichzeitig stattfindenden Umsetzungen ihre Entstehung:

$$2C_4H_5N_3O_4 = C_6H_3N_3O_6 + C_2H_4N_2O_2 + NH_3$$
$$C_4H_5N_3O_4 = C_2H_5N_3 + 2CO_2.$$

Erhitzt man Harnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure, so destillirt Cyansäure über, während Ammoniak, gleichzeitig aber andere Producte, z. B. Ammelid, bei der Phosphorsäure zurückbleiben.

Der Harnstoff zerfällt leicht, indem er die Elemente von 2 Aeq. Wasser aufnimmt, in Kohlensäure und Ammoniak:

$$C_2H_4N_2O_2 + 2HO = 2CO_2 + 2NH_3.$$

Dies geschieht bei dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, beim Erhitzen mit Kalihydrat, bei der Berührung mit faulenden Stoffen (daher enthält der gefaulte Harn keinen Harnstoff mehr), ja selbst schon (aber sehr langsam) beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Glasröhren mit Wasser auf 230 bis 240°, so ist diese Zersetzung rasch vollendet. Man wendet dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs an, indem man ihn entweder mit Schwefelsäure zerstört und die Menge des Ammoniaks bestimmt, oder auch die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren frei werdende Kohlensäure an Baryt bindet und

wägt. Je 2 Aeq. Kohlensäure oder Ammoniak entsprechen 1 Mol. Harnstoff.

Die salpetrige Säure zerlegt den Harnstoff leicht in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff:

$$C_2H_4N_2O_2 + 2NO_3 = 2CO_2 + 4N + 4HO.$$

## Zusammengesetzte Harnstoffe.

590. In dem Harnstoff lassen sich 1, 2, 3, vielleicht selbst 4 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale (zum Theil auch durch Säureradicale) vertreten, wodurch die sogenannten **zusammengesetzten Harnstoffe** entstehen.

Bringt man Cyansäure statt mit Ammoniak mit den primären Basen der Alkoholradicale zusammen, so entstehen **zusammengesetzte Harnstoffe** mit 1 Aeq. Alkoholradical. Diese Bildungsweisen werden durch entsprechende Gleichungen dargestellt:

$H_3N + C_2HNO_2 = C_2H_4N_2O_2$ . . . . Harnstoff,
$C_2H_5N + C_2HNO_2 = C_4H_6N_2O_2$ . . . . Methylharnstoff, (Methylamin)
$C_4H_7N + C_2HNO_2 = C_6H_8N_2O_2$ . . . . Aethylharnstoff, (Aethylamin)
$C_{10}H_{13}N + C_2HNO_2 = C_{12}H_{14}N_2O_2$ . . . . Amylharnstoff. (Amylamin)

Dieselben Verbindungen erhält man noch auf eine andere Weise, nämlich durch Zusammenbringen von Ammoniak mit cyansauren Aetherarten:

(Cyansaures Methyloxyd) $C_2H_3O.C_2NO + NH_3 = C_4H_6N_2O_2$
(Cyansaures Aethyloxyd) $C_4H_5O.C_2NO + NH_3 = C_6H_8N_2O_2$
(Cyansaures Amyloxyd) $C_{10}H_{11}O.C_2NO + NH_3 = C_{12}H_{14}N_2O_2$

Bringt man die cyansauren Aetherarten mit Methylamin u. s. w. zusammen, so entstehen neue harnstoffartige Verbindungen, in welchen 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Alkoholradicale vertreten sind:

$C_2H_5N + C_2H_3O.C_2NO = C_6H_8N_2O_2$ Dimethylharnstoff,
$C_2H_5N + C_4H_5O.C_2NO = C_8H_{10}N_2O_2$ Methyläthylharnstoff,
$C_4H_7N + C_4H_5O.C_2NO = C_{10}H_{12}N_2O_2$ Diäthylharnstoff,
$C_{10}H_{13}N + C_4H_5O.C_2NO = C_{16}H_{18}N_2O_2$ Aethylamylharnstoff.

Auch secundäre Aminbasen geben mit Cyansäure und cyansauren Aetherarten zusammengesetzte Harnstoffe; z. B.:

$C_{10}H_{11}N + C_2HNO_2 = C_{12}H_{12}N_2O_2$ (Piperylharnstoff)
(Piperidin)
$C_{10}H_{11}N + C_2H_3O.C_2NO = C_{14}H_{14}N_2O_2$ (Methylpiperylharnstoff).

Alle diese Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten dem Harnstoff; sie geben mit Salpetersäure schwer lösliche Salze. Beim Kochen mit Kali zerfallen sie, wie der Harnstoff, in Kohlensäure und 2 Aeq. Basis. Bei der ersten Reihe, worin nur 1 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, wird 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. einer primären Aminbase, bei der letzten werden 2 Aeq. primäre Aminbasen frei. Der Aethylharnstoff, $C_6H_8N_2O_2$, zerlegt sich z. B. in folgender Weise: $C_6H_8N_2O_2 + 2HO = 2CO_2 + NH_3 + C_4H_7N$ (Aethylamin), der isomere Dimethylharnstoff liefert dagegen: $C_6H_8N_2O_2 + 2HO = 2CO_2 + 2C_2H_5N$ (Methylamin).

591. Die Constitution dieser zusammengesetzten Harnstoffe entspricht der des Harnstoffs, wenn man in letzterem einen Theil des Wasserstoffs durch Alkoholradicale ersetzt denkt. Wir haben oben dem Harnstoff die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ gegeben; er enthält, wie aus seinen Bildungsweisen und Zersetzungen sich ergiebt, 2 Moleküle Ammoniak zu einem einzigen durch das Radical $C_2O_2$ gebunden. Genauer bezeichnend wäre daher die zusammengesetztere Formel $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N \left.\begin{matrix}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Wird darin in dem einen Atom Ammoniak 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Alkoholradical vertreten, so entsteht die erste Classe der Harnstoffe, wird in dem anderen Atom Ammoniak 1 Aeq. Wasserstoff gleichfalls vertreten, so entsteht die zweite Classe derselben. Man kann aber auch in einem Atom Ammoniak die zwei vorhandenen Wasserstoffäquivalente durch 2 Aeq. Alkoholradical vertreten, wodurch eine dritte Classe von zusammengesetzten Harnstoffen entsteht. Aus Dimethylamin und Cyansäure erhält man einen Dimethylharnstoff $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$ der mit dem obigen Dimethylharnstoff nicht identisch ist, in-

sofern dessen Formel $\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_2O_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$ ist. Ersterer giebt mit Kali zerlegt Dimethylamin und Ammoniak, letzterer nur 2 Aeq. Methylamin.

Nach obigem Schema können tertiäre Aminbasen und Ammoniumbasen keine zusammengesetzten Harnstoffe bilden. In der That wirkt die Cyansäure auf tertiäre Aminbasen, z. B. Triäthylamin, nicht ein. Dagegen entsteht durch Vereinigung von Cyansäure-Aether mit Diäthylamin ein Triäthylharnstoff, $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_2O_2 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$. Cyansaures Kali und schwefelsaures Teträthylammoniumoxyd geben keinen Harnstoff.

Alle diese zusammengesetzten Harnstoffe sind farblose, krystallinische, in Wasser und Alkohol meistens leicht lösliche Körper, die mit 1 Aeq. Säure sich zu Salzen vereinigen. Die nur 1 Aeq. Alkoholradical enthaltenden Harnstoffe sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, während die mit 2 Aeq. Alkoholradical unzersetzt sublimiren. Beim Erhitzen in Salzsäuregas zerfallen letztere in dieselben Producte, aus denen sie entstanden sind. So liefert der Diäthylharnstoff wieder Aethylamin und Cyansäureäther:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + HCl = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N \cdot HCl + \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Der Aethylharnstoff schmilzt bei 92°, der Diäthylharnstoff (aus Cyansäureäther und Aethylamin dargestellt) bei 112° und siedet bei 263°.

In dem Harnstoff lässt sich auch der Wasserstoff theilweise durch Säureradicale vertreten, indem man Harnstoff mit den Chloriden der einbasischen Säureradicale behandelt. Durch Acetylchlorid hat man z. B. Acetylharnstoff, $C_2O_2(C_4H_3O_2)H_3N_2$, erhalten, welcher mit Säuren keine Verbindungen eingeht.

Auch die Harnstoffe, in welchen der Wasserstoff theilweise durch Phenyl, $C_{12}H_5$, vertreten ist, vereinigen sich nicht mehr mit Säuren. Man kennt zwei solche Harnstoffe, nämlich:

592. Phenylharnstoff (Phenylcarbamid): $C_{14}H_8N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_2 & O_2 \\ C_{12} & H_5 \\ & H_3 \end{matrix}\right\} N_2$. Er entsteht beim Zusammenkommen von Anilin mit Cyansäure oder durch Behandlung von Anilin mit wässerigem Chlorcyan:

$$C_{12}H_7N + C_2NCl + 2HO = C_{14}H_8N_2O_2 + HCl.$$

Er bildet weisse, nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. In der Hitze zersetzt er sich in Cyanursäure, Ammoniak und Diphenylharnstoff.

Durch Behandlung von Cyansäureäther mit Anilin erhält man den Aethylphenylharnstoff, $(C_2\ O_2)\ (C_{12}\ H_5)\ (C_4\ H_5)\ H_2N_2$, in kleinen, bei 99° schmelzenden Krystallnadeln.

593. Diphenylharnstoff (Diphenylcarbamid): $C_{26}H_{12}N_2O_2 = 2\left.\begin{matrix} C_2 & O_2 \\ C_{12} & H_5 \\ & H_2 \end{matrix}\right\} N_2$. Er entsteht auch durch Behandlung von Anilin mit Carbonylchlorid (Chlorkohlensäure):

$$2C_{12}H_7N + C_2O_2Cl_2 = C_{26}H_{12}N_2O_2 + 2HCl.$$

Er bildet seidenglänzende Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Er schmilzt bei 235° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt.

Isomer mit diesen Harnstoffen sind folgende zwei Verbindungen, die man früher auch zu den Harnstoffen zählte, welche aber ihrer Entstehung und Zersetzung nach von ihnen verschieden sind.

594. Amidobenzamid (Phenylharnstoff): $C_{14}H_8N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_{14} & H_4O_2 \\ & H_4 \end{matrix}\right\} N_2$. Er entsteht aus Nitrobenzamid (621) durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff:

$$C_{14}H_6(NO_4)O_2 + 6HS = C_{14}H_8N_2O_2 + 4HO + 6S$$

und aus Amidobenzoësäureäther (583) bei der Einwirkung von Ammoniak:

$$C_{14}H_6(C_4H_5)NO_4 + NH_3 = C_{14}H_8N_2O_2 + C_4H_6O_2.$$

Zu der Lösung von Nitrobenzamid in wässerigem Schwefelammonium leitet man Schwefelwasserstoffgas, verdampft zur Trockne und zieht aus dem Rückstand den Phenylharnstoff mit kochendem Wasser aus.

Beim Erkalten bilden sich fast farblose, etwas gelbliche grosse Krystalle, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entweicht zuerst Ammoniak, indem Amidobenzoësäure entsteht.

Das Amidobenzamid vereinigt sich mit den Säuren zu sauer reagirenden Salzen; das salpetersaure Salz, $C_{14}H_8N_2O_2 + HO . NO_5$, ist in Wasser schwer löslich.

Amidophenylbenzamid (Flavin): $C_{26}H_{12}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$.

595. Diese Verbindung wird aus Binitrobenzon (209) durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs erhalten:

$$C_{26}H_8N_2O_{10} + 12HS = C_{26}H_{12}N_2O_2 + 8HO + 12S.$$

Sie krystallisirt in farblosen, in Wasser sehr wenig löslichen Nadeln, welche sich in Alkohol oder Aether leicht lösen. Schmelzendes Kalihydrat entwickelt aus ihnen nur Anilin, kein Ammoniak. Das Flavin vereinigt sich mit Säuren und giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag:

$$C_{26}H_{12}N_2O_2 . 2HCl + 2PtCl_2.$$

Diallylharnstoff (Sinapolin): $C_{14}H_{12}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.

596. Das Sinapolin entsteht aus Senföl ($C_8H_5NS_2$) (378) durch Behandlung mit Bleioxydhydrat oder Barythydrat in der Wärme:

$$2(C_8H_5NS_2) + 2HO + 6PbO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 4PbS + 2(PbO . CO_2).$$

Es krystallisirt, schmilzt bei 100° und sublimirt in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt. Es ist in Wasser löslich und reagirt alkalisch.

Aethylenharnstoff: $C_8H_{10}N_4O_4 = \left.\begin{matrix} 2C_2O_2 \\ C_4H_4 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_4$.

597. Das cyansaure Aethylendiamin verwandelt sich in gleicher Weise in Aethylenharnstoff, wie das cyansaure Ammoniak in Harnstoff. Erwärmt man salzsaures Aethylendiamin mit cyansaurem Silberoxyd, so giebt die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung Krystalle von Aethylenharnstoff. Er ist in kaltem Wasser und in Weingeist schwer löslich, leicht in kochendem Wasser, schmilzt bei 192° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Er vereinigt sich mit Salzsäure und giebt mit

Platin- und Goldchlorid schwer lösliche Doppelsalze, z. B. $C_8H_{10}N_4O_4 . HCl + PtCl_2$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin. Man kennt zwei äthylirte Aethylenharnstoffe; der eine entsteht durch Behandlung von Diäthyläthylendiamin mit Cyansäure, der andere durch Einwirkung von Cyansäure-Aethyläther auf Aethylendiamin. Beiden kommt gemeinsam die Formel $C_8H_8(C_4H_5)_2N_4O_4$ zu. Ersterer ist in Weingeist leicht löslich, und zerfällt beim Erhitzen mit Säuren leicht in Diäthyläthylendiamin, Kohlensäure und Ammoniak. Letzterer ist unlöslich in Weingeist und wird von Säuren schwer angegriffen. Mit Kalihydrat erhitzt, zerfällt er in Aethylamin, Aethylendiamin und Kohlensäure.

### Furfurin: $C_{30}H_{12}N_2O_6$.

598. Das Furfurin ist eine von den wenigen sauerstoffhaltigen Basen, die man künstlich dargestellt hat. Es entsteht aus dem Furfuramid (646) bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge; dieses löst sich nämlich beim Kochen auf, und bei dem Erkalten krystallisirt Furfurin aus. Das Furfuramid erleidet hierbei keine Aenderung in der Zusammensetzung, sondern nur eine isomere Umwandlung. Das Furfurin krystallisirt in seideglänzenden farblosen Nadeln, die bei 100° schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in Wasser, besonders in der Kälte. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze. Es ist giftig. Es scheint eine Nitrilbase zu sein, da es nur einmal 1 Aeq. Jodäthyl aufzunehmen im Stande ist. Seine Constitution ist übrigens unbekannt.

---

## Schwefelhaltige Basen.

### Thiosinnamin: $C_8H_8N_2S_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$.

599. Diese Base bildet sich durch Vereinigung von Senföl (378), $C_8H_5NS_2$, mit Ammoniak, $C_8H_5NS_2 + NH_3 = C_8H_8N_2S_2$. Lässt man das ätherische Senföl mit wässerigem Ammoniak stehen, so verwandelt es sich bald in eine Krystallmasse von

**Thiosinnamin.** Dieses krystallisirt in weissen, glänzenden Säulen, schmilzt bei 70° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es schmeckt bitter und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Es ist in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und löst sich auch in Aether und in Weingeist leicht auf. Mit den Säuren vereinigt es sich zu sauer reagirenden Salzen, die indessen von Wasser leicht zersetzt werden.

Es vereinigt sich mit 2 Aeq. Jod zu farblosen, in warmem Wasser leicht löslichen Krystallen.

### Thialdin: $C_{12}H_{13}NS_4$.

600. Das Thialdin bildet sich bei der Behandlung von Aldehyd-Ammoniak (144) mit Schwefelwasserstoff:

$$3\,(C_4H_4O_2 . NH_3) + 6\,HS = C_{12}H_{13}NS_4 + 2\,NH_4S + 6\,HO.$$

Um es darzustellen, leitet man in eine wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak, der man etwas Ammoniak zugesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas; das Thialdin scheidet sich nach kurzer Zeit in farblosen, glänzenden Krystallen ab. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und in Aether, schmilzt bei 42° und lässt sich in niederer Temperatur sublimiren. Es besitzt einen unangenehmen Geruch, der sehr haftet. Mit den Säuren vereinigt es sich zu krystallisirbaren Salzen. Erwärmt man es mit salpetersaurem Silberoxyd, so zerfällt es wieder in Aldehyd und Ammoniak unter Abscheidung von Schwefelsilber. Man kennt eine dem Thialdin entsprechende Verbindung des Selens, das **Selenaldin**: $C_{12}H_{13}NSe_4$.

Das Thialdin scheint eine tertiäre Aminbase zu sein; bei der Behandlung mit Methyljodür liefert es Krystalle von Methylthialdinjodür, $C_{14}H_{16}NS_4J$, welche in Alkohol und auch etwas in Wasser löslich sind. Durch Kalilauge wird es aus der Lösung unverändert gefällt, was mit dem Verhalten der Ammoniumbasen übereinstimmt.

### Carbothialdin: $C_{10}H_{10}N_2S_4$.

601. Diese sehr schwache Base scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff in farblosen, glänzenden Krystallen ab: $2\,(C_4H_4O_2 . NH_3) + C_2S_4 = 4\,HO + C_{10}H_{10}N_2S_4$. In Wasser

und Aether ist es unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol. Es löst sich in Salzsäure, und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissgelben Brei. Beim Kochen erhält man Salmiak, Aldehyd und Schwefelkohlenstoff. Man kennt keine Verbindungen desselben.

### Cystin: $C_6H_7NO_4S_2$.

602. Das Cystin ist ein seltener Bestandtheil des menschlichen Harns und der Blasensteine, aus welchen es mit Ammoniak ausgezogen und durch Verdunsten in wasserhellen Blättchen krystallisirt erhalten wird. Es ist unlöslich in Wasser und Weingeist, löst sich aber in den stärkeren Säuren sowie in Alkalien auf. Aus den Lösungen in Säuren krystallisiren beim Abdampfen die Cystinsalze. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure und anderen Producten zersetzt. Die Lösung desselben in starker Kalilauge bildet beim Kochen Schwefelkalium, so dass Bleizuckerlösung einen schwarzen Niederschlag giebt. Es ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines widrigen, senfölartigen Geruchs.

---

## Phosphorhaltige Basen.

603. Bei der Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Phosphorcalcium oder Phosphorkalium entstehen verschiedene Verbindungen des Phosphors mit Alkoholradicalen, welche jedoch nur schwierig von einander zu trennen sind.

Weniger verwickelt ist die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Zinkmethyl oder Zinkäthyl, indem dabei nur die drei Atome Chlor durch Methyl oder Aethyl vertreten werden:

$$3\,(C_4H_5Zn) + PCl_3 = P(C_4H_5)_3 + 3\,ZnCl.$$

Die hierdurch erhaltenen Phosphorverbindungen vermitteln den Uebergang von den Stickstoffverbindungen zu den Arsen- und Antimonverbindungen, insofern sie sowohl wie erstere mit Wasserstoffsäuren und Säurehydraten sich vereinigen, als auch mit 2 Aeq. Sauerstoff basische Verbindungen bilden.

| Stickstoffreihe | Phosphorreihe | | Arsenreihe |
|---|---|---|---|
| $Ae_3N \cdot HCl$ | $Ae_3P \cdot HCl$ | $Ae_3PO_2$ | $Ae_3AsO_2$ |
| $Ae_3N \cdot HNO_6$ | $Ae_3P \cdot HNO_6$ | $Ae_3PS_2$ | $Ae_3AsS_2$ |
| $Ae_4NCl$ | $Ae_4PCl$ | | $Ae_4AsCl$ |

Trimethylphosphin: $C_6H_9P = (C_2H_3)_3P$.

604. Es entsteht bei der Behandlung von Phosphorchlorür mit einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl, wobei heftige Einwirkung stattfindet.

Es ist eine farblose, bei 41° siedende Flüssigkeit von unerträglichem Geruch, die auf Wasser schwimmt, ohne sich zu lösen. Sie zieht leicht Sauerstoff aus der Luft an, raucht und entzündet sich darauf. Die ätherische Lösung desselben giebt mit Methyljodür weisse Krystalle von Phosphormethyliumjodür (Tetramethylphosphoniumjodür), $(C_2H_3)_4PJ$.

Triäthylphosphin: $C_{12}H_{15}P = (C_4H_5)_3P$.

605. In eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte bringt man zuerst eine ätherische Lösung von Zinkäthyl und lässt durch einen Tropfapparat allmälig Phosphorchlorür zutreten, wobei unter heftiger Wärmeentwickelung die oben angegebene Zersetzung stattfindet. Der Hals der Retorte mündet in eine mit Phosphorchlorür gefüllte, knieförmig gebogene Röhre, worin der unzersetzt verdampfende Antheil des Zinkäthyls zurückgehalten wird. Nach stattgefundener Zersetzung bringt man zu dem Rückstand in der Retorte festes Kalihydrat, und lässt langsam Wasser zufliessen, wobei durch die stattfindende Wärmeentwickelung das Triäthylphosphin mit den Wasserdämpfen übergeht und als leichte Schicht über dem Wasser schwimmt. Man trocknet es über Aetzkali und rectificirt im Wasserstoffstrom.

Das Triäthylphosphin ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,812 specif. Gewicht bei 15°, die bei 127,5° siedet. In Wasser unlöslich, lässt es sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen. Es riecht durchdringend, betäubend, in verdünntem Zustand hyacinthenartig. Es nimmt an der Luft leicht Sauerstoff auf und erhitzt sich, oft bis zur Entzündung. Es besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben; mit den Säuren vereinigt es sich langsam zu leicht löslichen, meist krystallinischen Verbindungen

Es bildet ein in Wasser schwer lösliches, in Alkohol unlösliches krystallinisches Doppelsalz, $C_{12}H_{15}P \cdot HCl + PtCl_2$.

Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt sich Triäthylphosphin unter heftiger Wärmeentwickelung und bildet carmoisinrothe Krystallblätter von $C_{14}H_{15}PS_4 = C_{12}H_{15}P + C_2S_4$, die bei 95° schmelzen und leicht sublimiren, in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich sind.

606. Mit Jodäthyl vereinigt es sich unter starker Wärmeentwickelung zu Phosphäthyliumjodür (Teträthylphosphoniumjodür): $C_{16}H_{20}PJ$. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Erhitzen von Phosphorzink mit Aethyljodür in zugeschmolzenen Röhren. Es bildet weisse, in Wasser leicht, weniger in Alkohol, nicht in Aether lösliche hexagonale Krystalle, die durch Kali aus der Lösung unverändert gefällt werden. Bei dem Erhitzen zerfällt es in Triäthylphosphin und Aethyljodür, durch feuchtes Silberoxyd erhält man daraus Phosphäthyliumoxydhydrat, $C_{16}H_{21}PO_2$, als krystallinische, sehr zerfliessliche Masse von stark alkalischer Reaction, die aus der Luft rasch Kohlensäure anzieht.

Diese Base bildet krystallinische aber sehr lösliche Salze; das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{20}PCl \cdot PtCl_2$, erhält man als orangegelben Niederschlag in regulären Octaëdern.

607. Triäthylphosphinoxyd: $C_{12}H_{15}PO_2$. Bei der Destillation zerlegt sich das Phosphäthyliumoxydhydrat in Triäthylphosphinoxyd und Aethylwasserstoffgas:

$$(C_4H_5)_4PHO_2 = (C_4H_5)_3PO_2 + C_4H_5 \cdot H.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei allmäligem Luftzutritt aus Triäthylphosphin oder bei der Behandlung desselben mit Quecksilberoxyd.

Es ist farblos, krystallinisch, bei etwa 240° unzersetzt siedend, löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss. Es verbindet sich mit Säuren, doch wurden die Salze desselben nicht genau untersucht. Beim Erwärmen mit Natrium entsteht daraus wieder Triäthylphosphin.

608. Triäthylphosphinsulfid: $C_{12}H_{15}PS_2$. Es bildet sich durch directe Vereinigung von Triäthylphosphin und Schwefel, sowie bei der Destillation desselben mit Schwefelquecksilber. Es bildet weisse, lange Krystallnadeln, schmilzt bei 94°, und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter Ausstossung weisser, unangenehm riechender Dämpfe. In kochendem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Queck-

silberoxyd oder Bleisalze verwandeln es unter Bildung von Schwefelmetall in Triäthylphosphinoxyd. Natrium führt es wieder in Triäthylphosphin über.

## Phosphorhaltige Ammoniumbasen.

609. Triäthylphosphin vereinigt sich mit Aethylenbromid in zwei verschiedenen Verhältnissen:

$C_{12}H_{15}P + C_4H_4Br_2 = C_{16}H_{19}PBr_2$ (Triäthylbromäthylphosphoniumbromid)

$2\,C_{12}H_{15}P + C_4H_4Br_2 = C_{28}H_{34}P_2Br_2$ (Hexäthyläthylendiphosphoniumbromid)

Erstere Verbindung entsteht besonders bei Anwendung von überschüssigem Aethylenbromid in der Kälte, letztere bei überschüssigem Triäthylphosphin.

Das Triäthylbromäthylphosphoniumbromid, $\left.\begin{matrix}3\,C_4H_5\\C_4H_4Br\end{matrix}\right\}P\,Br$, krystallisirt in regulären Rhombendodekaëdern, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Salpetersaures Silberoxyd fällt in der Kälte aus ihnen nur die Hälfte des Bromgehalts. Versetzt man hierauf das Filtrat mit Salzsäure, so erhält man das Chlorid $3\,(C_4H_5)\,(C_4H_4Br)\,P\,Cl$, welches mit Platinchlorid ein schwerlösliches, in langen Prismen krystallisirtes Doppelsalz: $3\,(C_4H_5)\,(C_4H_4Br)\,P\,Cl + PtCl_2$, liefert.

Wird dagegen das Bromid in verdünnter Lösung mit Silberoxyd digerirt, so tritt der ganze Bromgehalt aus und es entsteht eine stark alkalisch reagirende Base: Triäthyloxäthylphosphoniumoxyd, $\left.\begin{matrix}3\,(C_4H_5)\,(C_4H_5O_2)\,P\\H\end{matrix}\right\}O_2$, welche mit Wasserstoffsäuren nach Art der Ammoniumbasen sich vereinigt. Mit Jodwasserstoffsäure erhält man daraus Triäthyloxäthylphosphoniumjodid, $3\,(C_4H_5)\,(C_4H_5O_2)\,P\,.\,J$, als ein allmälig krystallinisch erstarrendes Oel.

Das Platindoppelsalz, $3\,(C_4H_5)\,(C_4H_5O_2)\,P\,Cl + PtCl_2$, bildet orangegelbe, in heissem Wasser leicht lösliche reguläre Octaëder.

Das Triäthyloxäthylphosphoniumchlorid verwandelt sich durch Einwirkung von Phosphorchlorid in Triäthylchloräthylphosphoniumchlorid, indem dabei Phosphoroxychlorid entsteht.

Durch Wasserstoff im status nascens wird (bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure) Triäthylbromäthylphosphonium-

chlorid in Teträthylphosphoniumchlorür verwandelt (indem das Brom durch Wasserstoff ersetzt wird).

Bei dem Erhitzen für sich, oder mit Silbersalzen erleiden die Verbindungen des Triäthylbromäthylphosphoniums eine weitere Verwandlung, welche man so auffassen kann, dass das Bromäthyl, $C_4H_4Br$, unter Verlust von HBr in Vinyl, $C_4H_3$, übergeht. Erwärmt man z. B. Triäthylbromäthylphosphoniumbromid auf 240°, so bleibt Triäthylvinylphosphoniumbromür, $3(C_4H_5)(C_4H_3)PBr$, im Rückstand. In gleicher Weise erhält man beim Kochen mit essigsaurem Silberoxyd diese Vinylverbindung, die mit Salzsäure und Platinchlorid ein octaëdrisches Doppelsalz: $3(C_4H_5)(C_4H_3) \cdot PCl + PtCl_2$, liefert. Mit Triäthylphosphin, Ammoniak und Ammoniakbasen vereinigt es sich zu den im Folgenden beschriebenen Verbindungen.

610. Hexäthyläthylendiphosphoniumbromid, $P_2(C_4H_4)(C_4H_5)_6Br_2$, wird am besten durch Behandlung des vorhergehenden einatomigen Bromids mit Triäthylphosphin erhalten und krystallisirt in farblosen Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es verliert beim Zusammenkommen mit Silbersalzen leicht seinen ganzen Bromgehalt und bildet leicht krystallisirbare Salze von Hexäthyläthylendiphosphoniumoxyd. Durch Behandlung mit Wasser und Silberoxyd erhält man das Hydrat der Base, $\left.\begin{matrix}P_2(C_4H_4)(C_4H_5)_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, als stark kaustische, zerfliessliche Masse. Wird dieses mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, so entsteht ein selbst in heissem Wasser fast unlösliches, in monoklinometrischen Säulen krystallisirtes Doppelsalz: $P_2(C_4H_4)(C_4H_5)_6Cl_2 + 2PtCl_2$.

Wird das Triäthylbromäthylphosphoniumbromid mit Trimethylphosphin zusammengebracht, so entsteht eine der vorhergehenden Base analoge Verbindung: Trimethyltriäthyl-äthylenphosphoniumbromid, $P_2(C_4H_5)_3(C_2H_3)_3(C_4H_4)Br_2$, welche der ersteren sich sehr ähnlich verhält.

Das Triäthylbromäthylphosphoniumbromid vereinigt sich endlich mit Ammoniak und Ammoniakbasen zu Basen, die gleichzeitig Phosphor und Stickstoff enthalten und als Phosphammoniumbasen bezeichnet sind.

In dieser Weise liefert Ammoniak das Triäthyläthylenphosphammoniumbromid, $PN(C_4H_5)_3(C_4H_4)H_2Br$. Methylamin giebt Methyltriäthyläthylenphosphamme-

niumbromid, $PN(C_4H_5)_3(C_4H_4)(C_2H_3)H_2Br_2$, während Trimethylamin in Trimethyltriäthyläthylenphosphammoniumbromid, $PN(C_4H_5)_3(C_4H_4)(C_2H_3)_3Br_2$, verwandelt wird. Durch doppelte Zersetzung mit Silbersalzen wird das Brom vollständig abgeschieden, indem dabei Salze der Basen entstehen.

Das Triäthylarsin (Arsentriäthyl 460) verhält sich gegen Aethylenbromid in ganz gleicher Weise wie das Triäthylphosphin.

# IV. Amidartige Verbindungen.

## Amide, Imide, Amidsäuren, Hydramide.

611. In diesem Abschnitt sollen diejenigen Verbindungen beschrieben werden, welche aus den Verbindungen des Ammoniaks (sowie der organischen Basen) unter Austritt von Wasser entstehen, insofern sie nicht als Basen oder Cyanverbindungen schon früher behandelt wurden.

Die Ammoniaksalze der Sauerstoffsäuren enthalten bekanntlich Säurehydrate mit Ammoniak ohne Austritt von Wasser vereinigt; oder nach der Ammoniumtheorie verwandelt das Ammoniak sich mit dem Hydratwasser der Säure in Ammoniumoxydhydrat, welches mit der wasserfreien Säure in Verbindung tritt. Wird einem solchen Ammoniaksalz Wasser entzogen, so verwandelt es sich in eine sogenannte **Amidverbindung**.

Die quantitativen Verhältnisse, welche zwischen Säuren (oder überhaupt Oxydhydraten), Ammoniak (oder organischen Basen) und der Menge des bei der Entstehung der Amidverbindungen austretenden, oder bei ihrer Spaltung eintretenden, Wassers stattfinden, lassen sich in folgender Weise ausdrücken:

### Neutrale Amide.

1. 1 Aeq. Säurehydrat*) + 1 Aeq. Ammoniak — 2 Aeq. Wasser
2. 2 „ „ + 1 „ „ — 4 „ „
3. 2 „ „ + 2 „ „ — 4 „ „
4. 3 „ „ + 1 „ „ — 6 „ „
5. 3 „ „ + 2 „ „ — 6 „ „
6. 3 „ „ + 3 „ „ — 6 „ „

und weiter bis 6 Aeq. Säure + 2, 3.... Ammoniak — 12 Aeq. Wasser.

### Saure Amide (Amidsäuren).

Sie sind meistens einbasische Säuren, soweit man sie bis jetzt kennt:

7. 2 Aeq. Säurehydrat + 1 Aeq. Ammoniak — 2 Aeq. Wasser
8. 3 „ „ + 1 „ „ — 4 „ „
9. 3 „ „ + 2 „ „ — 4 „ „

Wie man sieht, treten in den neutralen Amiden auf jedes Aequivalent Säure 2 Aeq. Wasser aus, und in den sauren Amiden vermindert sich für je 2 Aeq. Wasser, welche austreten, die Basicität der Verbindung um 1 (d. h. die Säure sättigt 1 Aeq. Base weniger als im freien Zustande).

Wir führen folgende Beispiele an:

1. $\underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + NH_3 - 2HO = C_4H_5NO_2$ (Acetamid)

2. $2\,C_4H_4O_4 + NH_3 - 4HO = C_8H_7NO_4$ (Diacetamid)
   $\underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + NH_3 - 4HO = C_8H_5NO_4$ (Succinimid)

3. $C_8H_6O_8 + 2NH_3 - 4HO = C_8H_8N_2O_4$ (Succinamid)

4. $\underbrace{C_{12}H_6S_2O_6}_{\text{Sulfophenylsäure}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + NH_3 - 6HO$
   $= \underbrace{C_{30}H_{13}NS_2O_8}_{\text{Sulfophenylbenzoylacetamid}}$

*) 1, 2, 3 Aeq. Säure stellt die Menge Säure dar, welche 1, 2, 3 Aeq. MO sättigt.

5. $\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} + 2NH_3 - 6HO = \underbrace{C_{12}H_8N_2O_8}_{\text{Citrimid*)}}$

6. $C_{12}H_8O_{14} + 3NH_3 - 6HO = C_{12}H_{11}N_3O_8$ (Citramid)

7. $\underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + NH_3 - 2HO = \underbrace{C_4H_3NO_6}_{\text{Oxaminsäure}}$

8. $\underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + NH_3 - 4HO = \underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure}}$

9. $\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} + 2NH_3 - 4HO = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2O_{10}}_{\text{Citrodiaminsäure*)}}$

612. Hinsichtlich ihrer Bildungsweise und ihrer Verwandlungen entsprechen die Amide den organischen Basen, welchen sie auch in ihren Eigenschaften zum Theil sich nähern, weshalb man allen Grund hat, eine ähnliche Constitution derselben anzunehmen. Es finden allmälige Uebergänge dabei statt und eine bestimmte Grenze lässt sich zwischen ihnen nicht feststellen.

Die neutralen Amide leiten wir daher wie die organischen Basen von den Grundformen $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$; $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ ab, worin H durch Radicale einbasischer Säuren, $H_2$ durch Radicale zweibasischer Säuren und $H_3$ durch Radicale dreibasischer Säuren vertreten werden kann.

Wir haben daher vorerst drei verschiedene Classen neutraler Amide anzunehmen:

Monamide $\left.\begin{matrix}\dot{A}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Diamide $\left.\begin{matrix}\ddot{A}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ Triamide $\left.\begin{matrix}\dddot{A}\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$

worin $\dot{A}$ das Radical einer einbasischen Säure, $\ddot{A}$ das einer zweibasischen und $\dddot{A}$ das einer dreibasischen Säure bedeuten mag.

Von jeder dieser drei Classen neutraler Amide erhält man durch Substitution von Wasserstoff durch organische Radicale weitere abgeleitete Amide, welche wir secundäre oder tertiäre Amide, nennen können, je nachdem auch das zweite oder dazu das dritte Glied der Grundform durch organische Radi-

*) Nur in der Phenylverbindung bekannt.

cale ersetzt wird. Wir erhalten also folgende Unterabtheilungen:

secundäre Monamide

$$\left.\begin{matrix}A\\B\\H\end{matrix}\right\} N$$

tertiäre Monamide

$$\left.\begin{matrix}A\\B\\C\end{matrix}\right\} N$$

Ferner:

secundäre Diamide

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{A}\\\overset{II}{B}\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{oder} \quad H \cdot \left.\begin{matrix}\overset{II}{A}\\B\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$$

tertiäre Diamide

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{A}\\\overset{II}{B}\\\overset{II}{C}\end{matrix}\right\} N_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overset{II}{A}\\\overset{II}{B}\\H \cdot C\end{matrix}\right\} N_2$$

und

secundäre Triamide

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{A}\\\overset{III}{B}\\H_3\end{matrix}\right\} N_3 \quad \text{oder} \quad H \cdot \left.\begin{matrix}\overset{III}{A}\\B\\H_3\end{matrix}\right\} N_3$$

tertiäre Triamide

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{A}\\\overset{III}{B}\\\overset{III}{C}\end{matrix}\right\} N_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overset{III}{A}\\\overset{III}{B}\\H \cdot C\end{matrix}\right\} N_3$$

In dem Schema bedeutet A, wie früher, das Radical einer einbasischen Säure, $\overset{II}{A}$, $\overset{III}{A}$ das untheilbare Radical zweibasischer oder dreibasischer Säuren, während B, C, $\overset{II}{B}$, $\overset{II}{C}$, $\overset{III}{B}$, $\overset{III}{C}$ verschiedene andere Radicale, entweder Säureradicale oder Alkoholradicale sein können und $\overset{II}{B}$, $\overset{III}{B}$ nicht gerade untheilbare Atome, sondern auch zwei oder drei Aequivalente verschiedener Atome bedeuten können. Es ist ferner klar, dass bei den Triamiden noch weitere Unterabtheilungen sich einführen liessen, welche wir jedoch, bei der geringen Anzahl der bis jetzt bekannten hierher gehörigen Verbindungen, anzuführen unterlassen.

613. Die Aminsäuren entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Ammoniumbasen; nur enthalten sie Säureradicale an der Stelle der in letzteren vorhandenen Alkoholradicale.

Giebt man daher den Ammoniumbasen die Formel $NH_4O \cdot HO = \left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$, worin der Wasserstoff theilweise durch organische Radicale vertreten ist, so muss man den Aminsäuren dieselbe schematische Formel zuerkennen. Man kann sie auch

von den gemischten Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ O_2\end{matrix}$ und $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\ \\ O_2\end{matrix}$ ableiten, worin wenigstens 2 Aeq. Wasserstoff zusammen durch ein zweiatomiges Radical vertreten sind. Andere Aminsäuren lassen sich ableiten von den Grundformen $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, oder auch $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$, worin $H_2$, $H_3$ oder allgemein $H_n$ durch mehratomige Radicale vertreten sind.

Die anderen typischen Wasserstoffatome lassen sich gleichfalls durch organische Radicale vertreten und je nachdem dies im Ammoniaktypus oder im Wassertypus geschieht, entstehen verschiedene Verbindungen, welche einander isomer sein können. So ist z. B. die Aethyloxaminsäure isomer mit Oxaminsäureäther (Oxamethan) und trotzdem, dass sie dieselben Radicale enthält, verschieden davon, weil diese Radicale in einer nicht übereinstimmenden Verbindungsweise in beiden Körpern enthalten sind. Man kann dies durch folgende Schreibweise versinnlichen:

Oxaminsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ O_2\end{matrix}$ Aethyloxaminsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\C_4O_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ O_2\end{matrix}$

Die Amidverbindungen derjenigen Säuren, welche ungleichwerthigen typischen Wasserstoff enthalten, geben dadurch zu Isomerien Veranlassung, dass entweder der durch Metalle leicht vertretbare Wasserstoff, oder im Gegentheil der andere, aus der Verbindung tritt. Bezeichnen wir den basischen Wasserstoff einer solchen Säure durch H, den durch Metalle nicht leicht vertretbaren Wasserstoff durch h, und den Wasserstoff des Ammoniaks durch H′, so können wir leicht die Verschiedenheit solcher Verbindungen versinnlichen. Malamid und Asparagin sind isomer, ebenso wie die Malaminsäure und die Asparaginsäure; ihre Constitution ist durch folgende Formeln bezeichnet, wenn wir die Aepfelsäure durch das Schema $\left.\begin{matrix}C_8\overset{\text{III}}{H_3}O_4\\h\,.\,H_2\end{matrix}\right\}O_6$ ausdrücken.

Malamid . . . $C_8H_3\left.\begin{matrix}H'_4\\ O_4\\ h\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\ O_2\end{matrix}$ Asparagin . . . $C_8H_3\left.\begin{matrix}H'_4\\ O_4\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\ O_2\end{matrix}$

Malaminsäure $C_8H_3\left.\begin{matrix}H'_2\\ O_4\\ h\,.\,H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ O_4\end{matrix}$ Asparaginsäure $C_8H_3\left.\begin{matrix}H'_2\\ O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ O_4\end{matrix}$

---

## Bildungsweisen der Amide und Aminsäuren.

614. 1. Wasserfreie Säuren (Anhydride) geben bei ihrer Vereinigung mit Ammoniak oder Ammoniakbasen stets solche Verbindungen; die einbasischen Säuren liefern hierbei ein neutrales Amid und ein Ammoniaksalz der Säure; die zweibasischen Säuren dagegen geben eine Aminsäure.

Die wasserfreie Benzoësäure giebt mit Ammoniak Benzamid und benzoësaures Ammoniak:

$$2\,(C_{14}H_5O_3) + 2\,NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + NH_3\,.\,C_{14}H_6O_4.$$

Die wasserfreie Weinsäure vereinigt sich mit Ammoniak zu tartraminsaurem Ammoniak:

$$C_8H_4O_{10} + 2\,NH_3 = NH_3\,.\,C_8H_7NO_{10}.$$

2. Durch Erhitzen der Ammoniaksalze für sich oder mit wasserfreier Phosphorsäure; nitrobenzoësaures Ammoniak, $NH_3\,.\,C_{14}H_5(NO_4)O_4$, liefert beim Erhitzen unter Austreten von zwei Aequivalenten Wasser Nitrobenzamid, $C_{14}H_6N_2O_6$.

Das zweifach-oxalsaure Ammoniak giebt beim Erhitzen Oxaminsäure:

$$NH_3\,.\,C_4H_2O_8 = C_4H_3NO_6 + 2\,HO.$$

Zuweilen treten indessen hierbei vier Aequivalente Wasser aus, wodurch Nitrile entstehen.

3. Durch Zersetzung der Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen organischer Säureradicale mit Ammoniak (oder organischen Basen). Chlor, Brom oder Jod treten hierbei mit Wasserstoff in Verbindung.

Benzoylchlorid, $C_{14}H_5O_2\,.\,Cl$, giebt mit Ammoniak Benzamid, $C_{14}H_5O_2\,.\,NH_2$, und Salmiak:

$$C_{14}H_5O_2Cl + 2\,NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + NH_4Cl.$$

Wendet man statt des Ammoniaks organische Basen an, so erhält man secundäre oder tertiäre Amide.

Benzoylchlorid und Anilin, $C_{12}H_7N$, geben Phenylbenzamid, $C_{26}H_{11}NO_2$, und chlorwasserstoffsaures Anilin:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N + HCl.$$

4. Durch Zersetzung der Aetherarten und Aethersäuren mit Ammoniak oder organischen Basen. Diese Umsetzung, wobei neben Alkohol ein Amid der Säure entsteht, geschieht bei gewöhnlicher Temperatur meistens nur langsam, leichter bei dem Erhitzen über den Kochpunkt des Wassers in zugeschmolzenen Röhren. Oxalsaures Aethyloxyd, mit wässerigem Ammoniak zusammengebracht, verwandelt sich sogleich in Oxamid, $C_4H_4N_2O_4$, und Alkohol:

$$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\2(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4 + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Methylsalicylsäure giebt bei längerer Berührung mit wässerigem Ammoniak Salicylaminsäure und Methylalkohol:

$$C_{14}H_5(C_2H_3)O_6 + NH_3 = C_{14}H_7NO_4 + C_2H_4O_2.$$

## Verbindungen und Verwandlungen der Amide.

615. Die Amide vereinigen sich zum Theil mit Säuren zu salzähnlichen Verbindungen; auch mit Metalloxyden, z. B. Quecksilberoxyd, Silberoxyd, gehen sie unter Abscheidung von Wasser Verbindungen ein.

Die Amide werden im Allgemeinen durch die Einwirkung concentrirter Säuren oder Alkalien, zuweilen schon beim Kochen mit Wasser, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Säuren und Ammoniak (oder organische Basen) zerlegt.

Durch salpetrige Säure werden die primären Amide wieder in das Säurehydrat verwandelt, während das Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff zerfällt. Das Benzamid giebt z. B. Benzoësäure nach der Gleichung:

$$C_{14}H_7NO_2 + NO_3 = C_{14}H_6O_4 + 2N + HO.$$

Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt gehen die primären Amide einbasischer Säuren in Nitrile über, indem 2 Aeq.

Wasser austreten; das Benzamid liefert z. B. hierbei Benzonitril (Cyanphenyl):

$$C_{14}H_7NO_2 = C_{14}H_5N + 2HO.$$

Beim Erhitzen für sich oder mit trockner Chlorwasserstoffsäure verwandeln sich die primären Amide oft in secundäre, während gleichzeitig Ammoniak oder Salmiak entsteht.

Succinamid, $C_8H_8N_2O_4$, giebt beim Erhitzen Succinimid, $C_8H_5NO_4$, und Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N + NH_3.$$

Acetamid, $C_4H_5NO_2$, verwandelt sich beim Erhitzen in trocknem Salzsäuregas in Diacetamid, $C_8H_7NO_4$, und Salmiak:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + HCl = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N + NH_4Cl.$$

Phosphorchlorid verhält sich gegen Amide der sauerstoffhaltigen Radicale wie gegen Säuren; indem 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff entzogen werden, tritt 1 Aeq. Chlor ein:

$$\underbrace{C_{12}H_7NS_2O_4}_{\text{Sulfophenyl-amid}} + PCl_5 = \underbrace{C_{12}H_6NS_2O_2Cl}_{\text{Sulfophenylamidyl-chlorür}} + PCl_3O_2 + HCl$$

Die hierdurch entstehenden Verbindungen sind nicht unzersetzt flüchtig. Durch Wasser werden sie in Chlorwasserstoffsäure und das ursprüngliche Amid verwandelt.

Wir beschreiben folgende Amide im Einzelnen.

## Monamide.

616. Cyanamid, $C_2H_2N_2 = \left.\begin{matrix}Cy\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Leitet man gasförmiges Chlorcyan, CyCl, in wasserfreien Aether, den man mit Ammoniakgas gesättigt hat, so scheidet sich sogleich Chlorammonium ab, und der Aether behält Cyanamid gelöst, welches man durch Eindampfen in farblosen Krystallen erhält, die bei 40° schmelzen. Es ist dem Melamin (536) isomer, in das es sich beim Erhitzen verwandelt.

In ätherischer Lösung mit Salpetersäure zusammengebracht, verwandelt es sich rasch in salpetersauren Harnstoff, indem 2 Aeq. Wasser eintreten:

$$C_2H_2N_2 + 2HO = C_2H_4N_2O_2.$$

Behandelt man in derselben Weise Aethylamin oder Diäthylamin mit Chlorcyan, so erhält man Aethylcyanamid, $C_6H_6N_2 = C_4H_5\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}N$, oder Diäthylcyanamid, $C_4H_5\left.\begin{matrix}Cy\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$.

Ersteres bildet farblose Krystalle, letzteres ist eine bei 190° siedende Flüssigkeit.

Das Phenylcyanamid (Cyananilid) haben wir schon unter den Verwandlungsproducten des Anilins (516) beschrieben.

Das Cyanamid erleidet beim Stehen seiner ammoniakalischen Lösung eine isomere Umwandlung.

Das hierbei entstehende Dicyandiamid, $H_4\left.\begin{matrix}Cy_2\\\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt in farblosen Blättchen, die bei 205° unzersetzt schmelzbar sind. Es bildet mit salpetersaurem Silberoxyd eine in Wasser und Salpetersäure schwerlösliche krystallinische Verbindung, $C_4H_4N_4 + AgO.NO_5$, die auf Zusatz von Ammoniak sich in $C_4H_3AgN_4$ verwandelt.

Durch Behandlung mit Säuren verwandelt sich das Dicyandiamid unter Aufnahme von Wasser in eine starke organische Base, Dicyandiamidin, $C_4H_8N_4O_4$, die in Wasser äusserst leicht, schwierig in Alkohol lösliche Krystalle bildet.

Sie giebt mit den meisten Säuren krystallisirte Salze, z. B. $C_4H_8N_4O_2.HCl$, oder $C_4H_7N_4O_3.NO_5$, verhält sich also wie eine Ammoniumbase.

617. Acetamid, $C_4H_5NO_2 = H_2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\\end{matrix}\right\}N$. Man stellt es durch Zerlegung des Essigäthers mit Ammoniak dar, entweder durch längeres Zusammenstellen mit wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, oder rascher, durch Erhitzen damit auf 120°. Man erhält es auch leicht durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem Natron und Salmiak:

$$C_4H_3NaO_4 + NH_4Cl = C_4H_5NO_2 + 2HO + NaCl.$$

Es bildet farblose, lange Nadeln, die bei 79° schmelzen und bei 222° unzersetzt sieden. In Alkohol und Wasser löst es sich sehr leicht, weniger in Aether. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt es schnell in Essigsäure und Ammoniak. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert es Cyanmethyl (Acetonitril).

Das Acetamid vereinigt sich mit Säuren und einigen Metalloxyden. Beim Einleiten von Salzsäure in eine ätherische

Lösung von Acetamid scheidet sich eine Verbindung, $2(C_4H_5NO_2) + HCl$, in spiessförmigen Krystallen ab. Salpetersaures Acetamid, $C_4H_5NO_2 . HO . NO_5$, erhält man beim Verdunsten der Lösung von Acetamid in concentrirter Salpetersäure in blätterigen Krystallen. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd löst sich dasselbe in Acetamidlösung auf und beim Eindampfen krystallisirt Quecksilberacetamid, $C_4H_4HgNO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Hg\\H\end{matrix}\right\}N$, in farblosen Krystallkrusten. Beim Erhitzen für sich schmilzt das chlorwasserstoffsaure Acetamid und zersetzt sich hierauf in Diacetamid und Salmiak:

$$2(C_4H_5NO_2) + HCl = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N + NH_4Cl.$$

Erhitzt man Acetamid in einem Strom trockner Chlorwasserstoffsäure, so destilliren Diacetamid und Essigsäure über, während ausser Salmiak salzsaures Acediamin, $C_4H_6N_2 . HCl$, hinterbleibt:

$$2\,C_4H_5NO_2 + HCl = C_4H_6N_2 . HCl + C_4H_4O_4.$$

Das salzsaure Acediamin lässt sich von dem Salmiak durch Auflösen in Alkohol trennen und krystallisirt in langen Nadeln. Mit 1 Aeq. Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz. Durch doppelte Zersetzung lassen sich daraus andere Acediaminsalze darstellen, welche sämmtlich neutral reagiren. Versetzt man das schwefelsaure Salz mit Barytwasser, so wird die stark alkalisch reagirende Base, Acediamin, frei, welche aber bald in 1 Aeq. Essigsäure und 2 Aeq. Ammoniak zerfällt:

$$C_4H_6N_2 + 4HO = C_4H_4O_4 + 2NH_3.$$

618. Man kennt ferner noch folgende secundäre und tertiäre Amide des Acetyls.

Aethylacetamid, $C_8H_9NO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht bei der Zersetzung des Essigäthers mit Aethylamin oder beim Zusammenbringen von Cyansäure-Aether mit Essigsäurehydrat:

$$C_6H_5NO_2 + C_4H_4O_4 = C_8H_9NO_2 + 2CO_2.$$

Es ist eine bei 200° siedende, syrupartige Flüssigkeit.

Aethyldiacetamid, $C_{12}H_{11}NO_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$, bildet

sich bei der Behandlung von Cyansäure-Aether mit wasserfreier Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + C_2O_4.$$

Phenylacetamid (Acetanilid), $C_{16}H_9NO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$. Es wird durch Zusammenbringen von Anilin mit wasserfreier Essigsäure oder Acetylchlorid in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten, die in kaltem Wasser wenig löslich sind, in Alkohol und Aether sich leicht lösen. Es schmilzt bei 112° und siedet in höherer Temperatur ohne Zersetzung. Durch Einwirkung von Brom auf Acetanilid entstehen Bromacetanilid, $C_{16}H_8BrNO_2$, und Dibromacetanilid, $C_{16}H_7Br_2NO_2$, ersteres giebt bei Behandlung mit Kali Bromanilin, letzteres Dibromanilin.

Trichloracetamid, $C_4H_2Cl_3NO_2 = \left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Trichloracetylchlorid (149) sowie auf die meisten Perchloräther, z. B. Perchloressigäther. Es krystallisirt in farblosen, rechtwinkeligen Prismen, die bei 135° schmelzen und bei 240° sieden.

619. Butyramid, $C_8H_9NO_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird wie das Acetamid dargestellt, in farblosen tafelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 115° und sieden bei 216° unzersetzt.

620. Margaramid, $C_{32}H_{33}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, bildet sich aus Margarin durch Behandlung mit alkoholischer Ammoniaklösung und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Es schmilzt bei 60°.

621. Benzamid, $C_{14}H_7NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Es bildet sich bei dem Zusammenkommen von Chlorbenzoyl mit Ammoniak, beim längeren Zusammenstehen von Benzoëäther mit wässerigem Ammoniak, sowie bei der Behandlung von Hippursäure (641) mit Bleihyperoxyd. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 115° und siedet bei 290°

ohne Zersetzung. Es löst sich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht auf. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es eine leicht zersetzbare Verbindung, $C_{14}H_7NO_2 + HCl$. Mit Quecksilberoxyd gekocht, liefert es schwer lösliche Krystalle von Quecksilberbenzamid: $C_{14}H_6HgNO_2$.

Nitrobenzamid, $C_{14}H_6N_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4XO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Es bildet sich bei dem Erhitzen von nitrobenzoësaurem Ammoniak, wobei dieses schmilzt und 2 Aeq. Wasser verliert, $NH_4O . C_{14}H_4NO_7 = C_{14}H_6N_2O_6 + 2HO$; leichter erhält man es durch Zersetzung von nitrobenzoësaurem Aethyloxyd mit Ammoniak. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 100°, ist in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht löslich.

Durch Schwefelammonium wird es in Amidobenzamid (594) verwandelt.

Phenylbenzamid (Benzanilid), $C_{26}H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$,

bildet sich beim Vermischen von Anilin mit Benzoylchlorid unter starker Wärmeentwickelung; es krystallisirt in glänzenden, in Wasser unlöslichen Blättchen. Durch Behandlung mit Benzoylchlorid wird es in Phenyldibenzamid, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$, verwandelt, welches in feinen Nadeln krystallisirt. Es ist in Weingeist nur wenig löslich.

622. Sulfophenylamid, $C_{12}H_7NS_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Man erhält es leicht durch Behandlung von Sulfophenylchlorid (292) mit käuflichem kohlensaurem Ammoniak und Auswaschen des entstandenen Products mit kaltem Wasser. Der Rückstand wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Amid in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wird. Vermischt man die alkoholische Lösung desselben mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man Silbersulfophenylamid, $C_{12}H_6AgNS_2O_4$, als weissen, krystallinischen Niederschlag. Durch Behandlung der Silberverbindung mit Chloriden organischer Säureradicale hat man eine Anzahl secundärer und tertiärer Amide dargestellt; z. B.:

Disulfophenylamid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . S_2O_4\\C_{12}H_5 . S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}N$; Benzoylsulfophenylamid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . S_2O_4\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}N$;

Acetylbenzoyl-sulfophenyl-amid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \cdot S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\}$ N; Dibenzoylsulfophenyl-amid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \cdot S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\}$ N.

623. Sulfophenylamidylchlorür, $C_{12}H_6NS_2O_2Cl$, entsteht bei der Behandlung des Sulfophenylamids mit Phosphorchlorid und bleibt, nachdem Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorid durch Erhitzen entfernt sind, beim Erkalten in voluminösen Prismen zurück. Wasser zersetzt es unter Wärmeentwickelung in Sulfophenylamid und Chlorwasserstoffsäure; mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, verwandelt es sich in ein Diamid, Sulfophenylamidylamid, $C_{12}H_8N_2S_2O_2$, welches aus der ammoniakalischen Lösung durch Säuren als krystallinisches Pulver gefällt wird. Das Benzoylsulfophenylamid verhält sich gegen Phosphorchlorid in gleicher Weise.

## Diamide.

624. Carbamid: $C_2N_2H_4O_2 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$. Es soll bei dem Zusammenkommen von Chlorkohlensäure mit trocknem Ammoniakgas sich bilden ($C_2O_2Cl_2 + 4NH_3 = C_2N_2H_4O_2 + 2NH_4Cl$), lässt sich aber von dem gleichzeitig entstehenden Salmiak nicht trennen. Concentrirte Säuren entwickeln aus dem Gemenge unter Aufbrausen Kohlensäure. Nach anderen Angaben ist das Carbamid nicht nur isomer, sondern identisch mit Harnstoff (588).

Phenylcarbamid und Diphenylcarbamid haben wir früher (593) unter den Harnstoffen beschrieben.

625. Oxamid: $C_4H_4N_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$. Es entsteht unter sehr verschiedenen Verhältnissen; namentlich beim Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak: ($C_4H_2O_8 \cdot 2NH_3 = C_4H_4N_2O_4 + 4HO$), wobei es im Destillat sich abscheidet, während gleichzeitig entstandenes kohlensaures Ammoniak gelöst bleibt und Kohlenoxydgas entweicht; ferner bei der Zersetzung des Oxalsäure-Aethers durch wässeriges Ammoniak; das Oxamid scheidet sich beim Schütteln beider Flüssigkeiten als weisses Pulver ab.

Wenn man mit Cyan gesättigtes Wasser mit etwas Aldehyd vermischt, so verwandelt sich allmälig fast sämmtliches Cyan unter Aufnahme von Wasser in Oxamid ($C_4N_2 + 4HO = C_4H_4N_2O_4$), ohne dass der Aldehyd eine Veränderung erleidet.

Das Oxamid ist selbst in kochendem Wasser, sowie in Alkohol fast unlöslich; etwas leichter löst es sich in Salzlösungen. Es vereinigt sich mit 1 Aeq. Quecksilberoxyd zu einem weissen krystallinischen Pulver.

Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt; ein anderer Theil zerfällt in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak, Blausäure und Harnstoff:

$$2\,C_4H_4N_2O_4 = C_2O_4 + C_2O_2 + NH_3 + C_2NH + C_2H_4N_2O_2.$$

Behandelt man Oxaläther mit Methylamin oder Aethylamin, so erhält man die secundären Diamide:

Dimethyloxamid: $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ Diäthyloxamid: $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

welche in heissem Wasser und Weingeist leichter löslich sind als das Oxamid. Sie lassen sich beim Erhitzen leicht unzersetzt sublimiren, zersetzen sich aber mit Kalihydrat unter Wiederbildung von Methylamin und Aethylamin.

Diphenyloxamid (Oxanilid), $2\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_{12}H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht beim Erhitzen von oxalsaurem Anilin, sowie bei der Behandlung von Cyananilin mit Salzsäure:

$$2\,(C_{12}H_7N\,.\,C_2N) + 4\,HO + 2\,HCl = C_{28}H_{12}N_2O_4 + 2\,NH_4\,Cl.$$

Es krystallisirt in glänzenden, in Wasser und Aether unlöslichen, in Weingeist wenig löslichen, glänzenden Blättchen. Es schmilzt bei 245° und siedet unzersetzt bei 320°.

626. Succinamid: $C_8H_8N_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$. Es scheidet sich beim Schütteln von Bernsteinsäure-Aether mit wässerigem Ammoniak in farblosen Krystallen ab, die in Aether, Weingeist und kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen zerfällt es in Ammoniak und Succinimid, $C_8H_5NO_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N$. Dieses wird auch bei dem Erhitzen von bernsteinsaurem Ammoniak erhalten, wobei es in arblosen Nadeln sublimirt:

$$C_8H_6O_8\,.\,NH_3 = C_8H_5NO_4 + 4\,HO.$$

Das Succinimid vereinigt sich mit Bleioxyd und Silberoxyd, mit lezterem zu einer in vierseitigen Säulen krystallisi-

renden Verbindung, $C_8H_4AgNO_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Ag\end{matrix}\right\}N$. In Ammoniak löst sich diese auf und beim Verdunsten krystallisirt Succinimid-Silber-Ammonium, $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\NH_3\cdot Ag\end{matrix}\right\}N$.

Behandelt man das Silbersuccinimid mit in Aether gelöstem Succinylchlorid, so erhält man Trisuccinamid:

$$C_{24}H_{12}N_2O_{12} = 3\,(C_8H_4O_4)\,N_2,$$

welches aus Aether in farblosen Prismen krystallisirt und bei 83° schmilzt. Die Entstehung dieses tertiären Diamids erklärt sich nach der Gleichung:

$$2\,C_8H_4AgNO_4 + C_8H_4O_4Cl_2 = 2\,AgCl + C_{24}H_{12}N_2O_{12}.$$

Phenylsuccinimid: (Succinanil) $C_{20}H_9NO_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$.

Es wird beim Erhitzen von saurem bernsteinsaurem Anilin erhalten und krystallisirt in langen Nadeln, die bei 155° schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind.

627. Sulfobenzamid: $C_{14}H_8N_2S_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4(S_2O_4)O_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$.

Es wird auf Zusatz von wässerigem Ammoniak zu Sulfobenzoylbichlorid (289) in kleinen, glasglänzenden Krystallen erhalten, die bei 170° unzersetzt schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen. In der Wärme ist es sowohl in Wasser als in Alkohol löslich. Beim Kochen mit Kalilauge verwandelt es sich, unter Entwickelung von Ammoniak, in Sulfobenzaminsäure (642):

$$C_{14}H_8N_2S_2O_6 + 2HO = C_{14}H_7NS_2O_8 + NH_3.$$

Aus Anilin und Sulfobenzoylbichlorid entsteht Phenylsulfobenzamid (Sulfobenzanilid), $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(S_2O_4)O_2\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, ein krystallinischer, in heissem Weingeist leicht löslicher Körper.

## Triamide.

628. Diese aus 3 Aeq. Ammoniak sich ableitenden Amide sind noch wenig bekannt. Das Citramid:

$$C_{12}H_{11}N_3O_8 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_6\end{matrix}\right\}N_3,$$

bildet sich bei der Zersetzung des Citronsäure-Aethers mit Ammoniak; man erhält es in farblosen Krystallen, die in Wasser wenig löslich sind.

Das Triphenylcitramid (Citranilid):

$$C_{48}H_{23}N_3O_8 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\3(C_{12}H_5)\\H_3\end{matrix}\right\}N_3,$$

entsteht beim Erhitzen von Citronsäure mit Anilin. Behandelt man die Masse mit Wasser, so hinterbleibt es ungelöst, und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in feinen Nadeln.

Gleichzeitig bildet sich ein anderer in sechsseitigen Blättchen krystallisirender Körper, das Diphenylcitrimid (Citrobianil), $C_{36}H_{16}N_2O_8 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\(C_{12}H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, welches in Wasser schwer, in siedendem Weingeist leicht löslich ist. Es entsteht auch beim Erhitzen von Phenylcitraminsäure mit Anilin auf 150°. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak wird es unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Diphenylcitrodiaminsäure verwandelt.

## Aminsäuren (Amidsäuren).

629. Ausser den früher angeführten Bildungsweisen, welche den neutralen Amiden und Amidsäuren gemeinsam sind, haben wir noch einige letzteren eigenthümliche anzuführen.

Die Imide verwandeln sich häufig in Amidsäuren, wenn man sie mit verdünntem Ammoniak kocht, indem sie 2 Aeq. Wasser aufnehmen; das Silbersuccinimid giebt hierbei z. B. succinaminsaures Silberoxyd:

$$C_8H_4AgNO_4 + 2HO = C_8H_6AgNO_6.$$

Manche Diamide gehen beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, unter Verlust von 1 Aeq. Ammoniak und Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, in Aminsäure über; Sulfobenzamid z. B. liefert hierbei Sulfobenzaminsäure:

$$C_{14}H_8N_2S_2O_6 + 2HO = C_{14}H_7NS_2O_8 + NH_3.$$

Die meisten bis jetzt bekannten Aminsäuren sind einbasische Säuren; sie sind grösstentheils starre, krystallinische Körper, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Beim Erhitzen verwandeln sich viele derselben unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Imide; andere hinterlassen wasserfreie Säure, während eine organische Base sich verflüchtigt.

Wir beschreiben folgende Aminsäuren specieller:

630. Oxaminsäure: $C_4N_3NO_6 = \left.\begin{matrix}NH_2 \cdot C_4O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2$. Diese Säure wird aus zweifach-oxalsaurem Ammoniak dargestellt, indem man es erhitzt, bis es anfängt kohlensaures Ammoniak auszugeben, wobei die Säure gemengt mit Oxamid zurückbleibt. Man löst sie in Wasser auf und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure als ein farbloses, körniges Pulver, das sauer reagirt. Das Ammoniaksalz entsteht auch bei anhaltendem Kochen von Oxamid mit Ammoniak. Es giebt mit Kalk- und Barytsalzen schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich die Säure wieder in oxalsaures Ammoniak. Die Bildung und die Zersetzung der Säure wird dargestellt durch die Gleichung:

$$C_4H_3NO_6 + 2HO = NH_3 \cdot C_4H_2O_8.$$

Die Aetherverbindung der Oxaminsäure ist das sogenannte Oxamethan, $C_8H_7NO_6 = \left.\begin{matrix}NH_2 \cdot C_4O_4\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2$, welches durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Auflösung von Oxaläther sich bildet:

$$2C_4H_5O \cdot C_4O_6 + NH_3 = C_4H_6O_2 + C_8H_7NO_6.$$

Es wird durch Eindampfen in farblosen, glänzenden, fettigen Blättern krystallisirt erhalten, schmilzt bei 100° und kocht unzersetzt bei 200°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Oxalsäure, Ammoniak und Alkohol. Aehnliche Verbindungen kennt man mit Methyläther und Amyläther. Isomer ist die:

Aethyloxaminsäure, $C_8H_7NO_6$ oder $\left.\begin{matrix}NH \cdot C_4H_5 \cdot C_4O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2$. Sie wird beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Aethylamin auf 160° erhalten. Man löst den Rückstand in kochendem Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kalk, wobei äthyloxaminsaurer Kalk gelöst bleibt, der beim Erkalten krystallisirt.

Diäthyloxaminsäure-Aether, $\left.\begin{matrix}N(C_4H_5)_2 \cdot C_4O_4\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2$, entsteht bei der Behandlung von Oxalsäureäther mit Diäthylamin; es ist eine bei 260° siedende Flüssigkeit, die mit Alkalien erwärmt in Diäthylamin, Oxalsäure und Alkohol zerfällt. Durch Ammoniak wird sie in eine dem Diäthyloxamid (625) isomere Verbindung verwandelt, welche durch Kalihydrat in Diäthylamin, Ammoniak und Oxalsäure zersetzt wird.

Phenyloxaminsäure (Oxanilidsäure), $C_{16}H_7NO_6$, oder

$NH \cdot C_{12}H_5 \cdot \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$. Sie bildet sich beim Erhitzen von Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure, und wird durch Auflösen der Masse in kochendem Wasser bei dem Erkalten der Lösung in Verbindung mit Anilin krystallisirt erhalten. Die Säure krystallisirt in dünnen Schuppen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Beim Erhitzen liefert sie Oxanilid. Ihre Salze sind farblos, krystallisirbar und in Wasser löslich.

631. Carbaminsäure: $C_2H_3NO_4$ oder $\left.\begin{matrix}NH_2 \cdot C_2O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$. Sie ist im freien Zustand nicht bekannt; das wasserfreie kohlensaure Ammoniak, $NH_3 \cdot CO_2$ oder $\left.\begin{matrix}NH_2 \cdot C_2O_2\\NH_4\end{matrix}\right\} O_2$, ist das Ammoniumsalz der Säure, welches aber durch Wasser bald in kohlensaures Ammoniumoxyd übergeht. Grössere Beständigkeit zeigt die Säure in ihren Aetherarten, von welchen drei genauer bekannt sind, nämlich:

Carbaminsäure-Methyläther (Methylurethan):

$$C_4H_5NO_4 = \left.\begin{matrix}NH_2 \cdot C_2O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} O_2$$

Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan):

$$C_6H_7NO_4 = \left.\begin{matrix}NH_2 \cdot C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2$$

Carbaminsäure-Amyläther (Amylurethan):

$$C_{12}H_{13}NO_4 = \left.\begin{matrix}NH_2 \cdot C_2O_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\} O_2.$$

Diese drei Stoffe sind isomer mit Glycocoll, Alanin und Leucin (577). Man erhält die Urethane auf verschiedene Weise:

1) Durch Behandeln der Kohlensäureäther mit Ammoniak, wobei Alkohol austritt; z. B.:

$$2\,(C_4H_5O \cdot CO_2) + NH_3 = C_6H_7NO_4 + C_4H_6O_2.$$

2) Bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohole; z. B.:

$$C_2NCl + 2\,(C_4H_6O_2) = C_6H_7NO_4 + C_4H_5Cl.$$

3) Bei der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole:

$$C_2NHO_2 + C_4H_6O_2 = C_6H_7NO_4.$$

Das Urethan, $C_6H_7NO_4$, krystallisirt in farblosen, breiten Blättern, die unter 100° schmelzen und bei 180° sieden, aber schon bei 100° sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Erhitzt man Urethan in zuge-

schmolzenen Röhren mit Ammoniak auf 150°, so erhält man Harnstoff und Alkohol:

$$C_6H_7NO_4 + NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + C_4H_6O_2.$$

Methylcarbaminsäure und Aethylcarbaminsäure lassen sich in dem sogenannten wasserfreien kohlensauren Methylamin und Aethylamin annehmen, ähnlich wie Carbaminsäure in dem wasserfreien kohlensauren Ammoniak vorausgesetzt wird.

Phenylcarbaminsäure, Anthranilsäure, $HO.C_{14}H_6NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}NH.C_{12}H_5.C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht aus Indigblau durch Behandlung mit Kalilauge. Die Bildung dieser Säure aus Indigblau erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_5NO_2 + 2HO + 4O = C_{14}H_7NO_4 + 2CO_2.$$

Hat man Indigblau mit Kali und Braunstein längere Zeit gekocht, so sättigt man die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure, dampft sie ein, und löst durch kalten Weingeist das anthranilsaure Kali auf, worauf man durch Zusatz einer Säure die Anthranilsäure in gelblichen glänzenden Blättchen krystallisirt erhält. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Sie schmilzt bei 155° und sublimirt ähnlich wie Benzoësäure. Beim raschen Erhitzen (am besten gemengt mit Glas oder Sand) zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin:

$$C_{14}H_7NO_4 = C_{12}H_7N + 2CO_2.$$

Mit 1 Aeq. Metall bildet die Anthranilsäure krystallisirbare Salze, welche meist in Wasser löslich sind.

Die Anthranilsäure ist mit der Salicylaminsäure (633) und der Amidobenzoësäure (583) isomer.

Sie liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure Salicylsäure, ($C_{14}H_7NO_4 + NO_3 = C_{14}H_6O_6 + HO + 2N$), die Amidobenzoësäure dagegen die der Salicylsäure isomere Oxybenzoësäure (231).

632. Succinaminsäure: $C_8H_7NO_6$ oder $\left.\begin{matrix}NH_2.C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Nur das Silbersalz dieser Säure ist bekannt. Man erhält es beim Kochen von Succinimid mit sehr verdünntem Ammoniak in glänzenden Krystallen. Die Säure verwandelt sich in freiem Zustande bald in Succinimid.

Beständiger ist die Phenylsuccinaminsäure (Succinanilidsäure), $C_{20}H_{11}NO_6$ oder $\left.\begin{matrix}NH.C_{12}H_5.C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Sie wird aus dem Succinanil durch Kochen mit verdünntem Am-

moniak erhalten, wobei dieses 2 Aeq. Wasser aufnimmt. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt in glänzenden Blättern.

633. Salicylaminsäure (Salicylamid): $C_{14}H_7NO_4$ oder $NH_2 \cdot C_{14}H_4\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Diese früher für das neutrale Amid der einbasischen Salicylsäure gehaltene Säure entsteht aus Methylsalicylsäure, wenn sie mit wässerigem Ammoniak längere Zeit in Berührung steht, oder über 100° erhitzt wird. Beim Eindampfen krystallisirt die Säure in farblosen Blättchen. Sie reagirt sauer und giebt mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze. Sie schmilzt bei 132° und sublimirt dabei unzersetzt. Bei 270° kocht sie unter Zersetzung und hinterlässt Salicylimid, $C_{14}H_5NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Dieses ist in kochendem Weingeist und Aether kaum löslich, unlöslich in Wasser. Es schmilzt noch nicht bei 200°. Die Bildung desselben erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_{14}H_7NO_4 = C_{14}H_5NO_2 + 2HO.$$

Benzoylsalicylaminsäure,

$$C_{28}H_{11}NO_6 = \left.\begin{matrix}NH \cdot C_{14}H_5O_2 \cdot C_{14}H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

entsteht beim Erhitzen von Salicylaminsäure und Chlorbenzoyl auf 140°. Beim Erhitzen auf 270° verwandelt sich dieselbe in Benzoylsalicylimid, $C_{28}H_9NO_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}N$. Die Existenz dieser Imide zeigt deutlich, dass die Salicylsäure 2 Atome typischen Wasserstoff enthält.

$$\text{Glycolamid: } C_4H_5NO_4 = C_4H_2\left.\begin{matrix}H\\O_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\N\end{matrix}.$$

634. Es entsteht durch directe Verbindung von Glycolid (236) mit Ammoniak, sowie durch Zersetzung des (in reinem Zustand noch nicht dargestellten) Glycolsäure-Aethers mittelst Ammoniak. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, löst sich reichlich in Wasser und etwas in Alkohol; es schmeckt schwach süss. Es geht keine Verbindungen mit Metallen ein, und bildet mit Säuren leicht zerzetzbare Salze. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es leicht in Glycolsäure und Ammoniak.

Es ist dem Glycocoll isomer, welch' letzteres mit den Metallen salzartige Verbindungen bildet, und weit schwieriger zersetzbar ist. Die Beziehungen der beiden Amidverbindungen

zur Glycolsäure lassen sich in der Weise auffassen, dass in dem Glycolamid der durch Metalle leicht vertretbare Wasserstoff der Glycolsäure, in dem Glycocol der nicht leicht vertretbare Wasserstoff ausgetreten ist, wofür wir folgende Ausdrucksweise geben:

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_4H_2O_2 \\ H' \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} H'_2 \\ C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} h \\ C_4H_2O_2 \\ H'_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ N \end{matrix}$$

Glycolsäure Glycocoll Glycolamid

Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure:

$$2HO \,.\, C_8H_5NO_6 = \left.\begin{matrix} 2C_4H_2O_2 \\ H' \quad H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_4 \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} 3C_4H_2O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_6 \end{matrix}$$

635. Diese beiden Säuren entstehen neben Glycocoll gleichzeitig bei der Behandlung von Monochloressigsäure mit wässerigem Ammoniak nach folgenden Gleichungen:

$$C_4H_3ClO_4 + NH_3 = HCl + C_4H_5NO_4 \quad \text{(Glycocoll)}$$
$$2C_4H_3ClO_4 + NH_3 = 2HCl + C_8H_7NO_8 \quad \text{(Diglycolamidsäure)}$$
$$3C_4H_3ClO_4 + NH_3 = 3HCl + C_{12}H_9NO_{12} \quad \text{(Triglycolamidsäure)}$$

Zur Trennung der drei Körper von einander kocht man das Gemenge mit Bleioxydhydrat, wobei neben basischem Chlorblei triglycolamidsaures Bleioxyd ungelöst bleibt; das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und hierauf mit basisch-kohlensaurem Zinkoxyd gekocht, wodurch schwerlösliches Diglycolamidsaures Zinkoxyd niederfällt, während das Glycocoll-Zinkoxyd gelöst bleibt. Durch Zerlegung der beiden Niederschläge mit Schwefelwasserstoff erhält man die Säuren im freien Zustand, die beim Abdampfen krystallisiren.

Die Diglycolamidsäure bildet grosse wasserhelle Krystalle, die in Wasser schwerer als Glycocoll löslich sind. Das Zinksalz, $C_8H_5Zn_2NO_8$, ist ein körnig krystallinisches selbst in kochendem Wasser schwer lösliches Pulver.

Die Triglycolamidsäure krystallisirt in farblosen wasserklaren Prismen, die in Wasser schwieriger als die vorhergehende Säure sich lösen. Ihr Silbersalz, $C_{12}H_6Ag_3NO_{12}$, ist in Wasser unlöslich.

636. Lactamid, $C_6H_7NO_4 = \left.\begin{matrix} h \\ C_4H_2O_2 \\ H'_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ N \end{matrix}$. Es steht zu dem Alanin in derselben Beziehung wie das Glycolamid zu Glycocoll.

Es entsteht durch directe Verbindung von Ammoniak mit Lactid, $C_6H_4O_4$, sowie auch bei der Zerlegung des Milch-

säureäthers (327) mit Ammoniak. Es krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Tafeln oder Blättern. Durch Erhitzen mit Wasser über 100°, sowie beim Kochen mit Kali wird es leicht in Milchsäure und Ammoniak zerlegt.

637. Tartramid: $C_8H_2\left.\begin{matrix}H'_4\\O_4\\h_2\end{matrix}\right\}N_2O_4$. Weinsäure, Antiweinsäure, optisch inactive Weinsäure und Traubensäure geben, wenn man ihre neutralen Aethylverbindungen mit wässerigem Ammoniak auf 100° erhitzt, Amide von obiger Zusammensetzung, welche leicht krystallisiren, in Wasser und Weingeist löslich sind und sich hauptsächlich durch ihre optischen Eigenschaften unterscheiden. Das Amid der gewöhnlichen Weinsäure bildet hemiëdrisch ausgebildete rhombische Krystalle, während das Amid der Antiweinsäure ähnliche Krystalle bildet, die sich zu ersteren wie Gegenstand zu Spiegelbild verhalten. Beide wirken in wässeriger Lösung circularpolarisirend, aber einander entgegengesetzt. Das Amid der Traubensäure ist in Krystallform und Löslichkeit von ersteren verschieden und zeigt keine Circularpolarisation.

638. Tartraminsäure: $C_8H_7NO_{10} = C_8H_2\left.\begin{matrix}H'_2\\O_4\\h_2 . H\end{matrix}\right\}NO_6$. Sie bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäure-Anhydrid und krystallisirt in schönen rhombischen Prismen. Mit Kalk bildet sie ein in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Salz.

639. Phenylcitraminsäure (Citranilsäure): $C_{24}H_{11}NO_{10}$ oder $N . C_{12}H_5 . C_{12}H_5\left.\begin{matrix}O_8\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Die Säure entsteht beim Erhitzen von dreifach-citronensaurem Anilin auf 140° und wird durch Auflösen des Rückstandes in Wasser und Eindampfen krystallisirt erhalten.

Diphenylcitrodiaminsäure:

$$C_{36}H_{18}N_2O_{10} = \left.\begin{matrix}H_2\\(C_{12}H_5)_2\\C_{12}H_5O_8\\H\end{matrix}\right\}N_2O_2.$$

Sie entsteht beim Kochen von Diphenylcitrimid (628) mit Ammoniak, wobei es sich allmälig löst, und wird auf Zusatz von Salzsäure gefällt. Sie krystallisirt in seideartigen Nadeln, löst sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser. Mit 1 Aeq. Metalloxyd bildet sie neutrale Salze. Beim Erhitzen über 150°

verwandelt sie sich unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Diphenylcitrimid.

640. Amidverbindungen der Aepfelsäure. Wir haben schon oben (615) die Isomerien derselben hervorgehoben und beschreiben hier die einzelnen Verbindungen.

Malamid, $C_8H_8N_2O_6 = C_8H_3\left.\begin{matrix}H'_4\\O_4\\h\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\O_2\end{matrix}$, entsteht durch Behandlung des Aepfelsäureäthers mit alkoholischem Ammoniak in der Wärme und bildet wasserfreie Krystalle, die beim Kochen mit Kali leicht in Aepfelsäure und Ammoniak zerfallen. Die optisch wirksame und die nicht circularpolarisirende Aepfelsäure geben in den Eigenschaften von einander abweichende Amide.

Asparagin, $C_8H_8N_2O_6 = C_8H_3\left.\begin{matrix}H'_4\\O_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\O_2\end{matrix}$. Es findet sich in den Keimen der Spargeln, in der Althäawurzel, in Kartoffeln und namentlich in grosser Menge in den Blättern und Stengeln der Wicken und anderer Leguminosen, am reichlichsten wenn sie im Dunkeln gewachsen sind. Man stellt es zweckmässig aus den Wicken vor ihrer Blüthezeit dar. Man presst den Saft aus, erhitzt ihn zum Kochen, scheidet dadurch das Albumin ab, und dampft die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ein, worauf das Asparagin allmälig auskrystallisirt. Es bildet farblose, vierseitige Säulen des rhombischen Systems (die 2 Aeq. Krystallwasser enthalten), löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist leicht auf, nicht in absolutem Alkohol oder Aether. Es vereinigt sich ähnlich wie das Glycocoll mit Säuren, Basen und Salzen. Durch Kochen von Asparagin und Kupferoxyd erhält man das Asparagin-Kupferoxyd, $C_8H_7N_2O_6Cu$, in dunkelblauen Krystallen, die in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in kochendem löslich sind. Aehnliche Verbindungen des Asparagins mit Silberoxyd und Zinkoxyd bilden farblose Krystalle.

Das zweifach-oxalsaure Asparagin, $C_8H_8N_2O_6 . C_4H_2O_8$, lässt sich in kleinen Krystallen darstellen.

Das Asparagin wird nicht wie das Malamid in Ammoniak und Aepfelsäure zerlegt. Kocht man es mit starken Säuren oder Alkalien, so verwandelt es sich in Asparaginsäure und Ammoniak. Durch salpetrige Säure wird es dagegen

mit Leichtigkeit unter Entwickelung von Stickstoff in Aepfelsäure verwandelt:

$$C_8H_8N_2O_6 + 2NO_3 = C_8H_6O_{10} + 4N + 2HO.$$

Mit einer Spur einer im Zustande von Fäulniss begriffenen Substanz zusammengebracht, geht das Asparagin allmälig in Bernsteinsäure über, wie dies mit der Aepfelsäure gleichfalls der Fall ist. Das Asparagin wirkt circularpolarisirend; in Alkalien gelöst dreht es die Polarisationsebene links, in Säuren gelöst aber nach rechts.

Malaminsäure, $C_8H_7NO_8 = \left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\ h\,.\,H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H'_2\\N\\O_4\end{matrix}$, ist für sich nicht genauer bekannt; ihre Aethylverbindung, $C_8H_6(C_4H_5)NO_8$, entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Aepfelsäureäthers und scheidet sich in blättrigen Krystallen dabei ab. Isomer ist die Asparaginsäure: $\left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H'_2\\N\\O_4\end{matrix}$.

Sie entsteht beim Kochen von Asparagin mit Alkalien oder Säuren, wobei Ammoniak austritt:

$$C_8H_8N_2O_6 + 2HO = C_8H_7NO_8 + NH_3.$$

Sie krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, die in kaltem Wasser sehr wenig, und noch weniger in Alkohol löslich sind. Bei dem Erhitzen zersetzt sie sich.

Die Asparaginsäure löst sich in Säuren leicht auf und bildet mit ihnen zerfliessliche Verbindungen, die durch Neutralisation mit Basen zersetzt werden. Die chlorwasserstoffsaure Asparaginsäure, $C_8H_7NO_8 + HCl$, bildet rhombische Prismen; durch Wasser wird die Verbindung zersetzt. Die Asparaginsäure vereinigt sich mit den Basen zu krystallisirbaren, löslichen Salzen, in welchen entweder 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch Metalle vertreten sind. So enthält das Natronsalz, welches man durch Neutralisation der Säure mit Natron in rhombischen Nadeln krystallisirt erhält, 1 Aeq. Natron, während das asparaginsaure Silberoxyd, welches man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd darstellt, die Zusammensetzung

$$2AgO\,.\,C_8H_5NO_6 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\Ag_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H'_2\\N\\O_4\end{matrix}$$

besitzt. Die Asparaginsäure wirkt circularpolarisirend, wie das Asparagin.

Man kann die Asparaginsäure künstlich durch Erhitzen

des äpfelsauren Ammoniaks darstellen und erhält dabei eine Säure, welche in Bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften mit der Asparaginsäure übereinstimmt, mit dem Unterschiede, dass sie nicht die Polarisationsebene des Lichts dreht. Man erhitzt saures äpfelsaures Ammoniak (oder auch fumarsaures, maleïnsaures Ammoniak) auf 160 bis 200°, behandelt den Rückstand mit heissem Wasser, worin sich die Masse löst und bei dem Erkalten wieder ausscheidet. Kocht man diese Substanz längere Zeit mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in Asparaginsäure, die mit Salzsäure verbunden bleibt und durch Neutralisation mit Ammoniak von der Salzsäure geschieden wird. Auch diese Asparaginsäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, und mit Silberoxyd ein dem vorherbeschriebenen asparaginsauren Silberoxyd gleich zusammengesetztes Salz. Beide Asparaginsäuren verhalten sich in derselben Weise gegen salpetrige Säure, sie liefern, unter Entwickelung von Stickstoff, Aepfelsäure:

$$C_8H_7NO_8 + NO_3 = C_8H_6O_{10} + 2N + HO.$$

Aber die aus letzterer Asparaginsäure dargestellte Aepfelsäure wirkt nicht circularpolarisirend.

### Hippursäure:

$$HO \cdot C_{18}H_8NO_5 \text{ oder } \left.\begin{matrix} NH \cdot C_{14}H_5O_2 \cdot C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

641. Sie kommt in dem Harn der Grasfresser vor, seltener in dem Menschenharn. Man stellt sie am leichtesten aus dem Pferde- oder Kuhharn dar, indem man diesen mit Kalkmilch zum Kochen erhitzt, filtrirt und nach Neutralisation mit Salzsäure eindampft. Die concentrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt, wobei die Hippursäure in Krystallen sich abscheidet. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen, die gewöhnlich als dicke Nadeln erscheinen. Bei dem Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich unter Hinterlassung von Kohle und Bildung von benzoësaurem Ammoniak und Benzonitril. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, sowie in Alkohol; in Aether ist sie sehr wenig löslich. Die Hippursäure bildet mit den Basen krystallisirbare Salze, die in Wasser meist löslich sind. Das Silbersalz, $AgO \cdot C_{18}H_8NO_5$, krystallisirt aus kochender wässeriger Lösung in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

Der Hippursäureäther, $C_4H_5O \cdot C_{18}H_8NO_5 = NH \cdot$

$C_{14}H_5O_2 \cdot \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$, bildet sich beim Erwärmen von Hippursäure mit Alkohol unter Einleiten eines Stromes von Chlorwasserstoffsäure. Er scheidet sich beim Erkalten in farblosen, feinen Nadeln ab, die in Alkohol ziemlich leicht löslich sind, nicht in Wasser. Kalilauge löst ihn nicht, ausser beim Erwärmen, wobei Zersetzung stattfindet. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak löst er sich allmälig auf und beim Verdampfen erhält man farblose Krystalle von Hippuramid:

$$C_{18}H_{10}N_2O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure verwandelt sich die Hippursäure in Benzoglycolsäure:

$$C_{18}H_9NO_6 + NO_3 = C_{18}H_8O_8 + HO + 2N.$$

Die Hippursäure zeigt bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien eigenthümliche Zersetzungen, sie zerfällt nämlich dabei in Benzoësäure und Glycocoll (578):

$$C_{18}H_9NO_6 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_5NO_4.$$

Behandelt man dagegen die Hippursäure mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Bleihyperoxyd, so erhält man Benzamid; das Radical der Glycolsäure wird hierbei in der Verbindung zerstört, während das Radical der Benzoësäure in der Ammoniakverbindung bleibt und als Benzamid erhalten wird.

Man hat die Hippursäure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocoll-Zinkoxyd oder Silberoxyd künstlich dargestellt. Wenn man ferner Benzoësäure oder Stoffe, welche in Benzoësäure übergehen, z. B. Bittermandelöl, Zimmtsäure u. s. w., geniesst, so erscheint in dem Harn eine reichliche Menge von Hippursäure.

Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Hippursäure in Nitrohippursäure, $C_{18}H_8XNO_6$, verwandelt, welche leicht krystallisirt und in kaltem Wasser schwer löslich ist, leicht in Weingeist und in Aether. Die Nitrohippursäure findet sich in dem Harn nach dem Genuss von Nitrobenzoësäure.

Andere der Hippursäure ähnliche Verbindungen lassen sich durch Behandlung von Glycocollsilberoxyd mit den Chloriden der Säureradicale darstellen. So erhält man in dieser Weise aus Glycocoll-Silberoxyd und Cuminchlorid die Cuminursäure:

$$C_4H_4AgNO_4 + C_{20}H_{11}O_2Cl = C_{24}H_{15}NO_6 + AgCl.$$

Dieselben Verbindungen bilden sich im Organismus nach dem Genuss von der Benzoësäure nahestehenden Säuren, und werden im Harn abgeschieden.

So verwandelt sich die Toluylsäure beim Durchgange durch den thierischen Organismus in Tolursäure, $C_{20}H_{11}NO_6$, und die Salicylsäure in Salicylursäure, $C_{18}H_9NO_8$. Die Salicylursäure krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in Weingeist, Aether und kochendem Wasser leicht löslich sind. Kochende Salzsäure zerlegt sie in Salicylsäure und Glycocoll.

Diesen Säuren in vielen Beziehungen ähnlich sind mehrere Bestandtheile der Galle (Cholsäure, Choleïnsäure, Hyocholsäure). Wir werden diese, sowie die Harnsäure, deren Radicale noch unvollständig bekannt sind, bei den Thierstoffen (796 u. f.) näher beschreiben.

642. Sulfobenzaminsäure:

$$C_{14}H_7NS_2O_8 = \left.\begin{matrix}NH_2C_{14}H_4(S_2O_4)O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Sie bildet sich beim Erwärmen von Sulfobenzamid (627) mit Kalilauge, wobei die klare Lösung auf Zusatz von Salzsäure farblose Krystallschuppen abscheidet. In kaltem Wasser ist sie kaum löslich, leicht in Alkohol. Mit 1 Aeq. Metall bildet sie meist lösliche, krystallinische Salze. Die Aethylverbindung, $C_{14}H_6(C_4H_5)NS_2O_8$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure und krystallisirt in schönen, glänzenden Nadeln.

---

## Hydramide

643. hat man die von den Aldehyden und ähnlichen Körpern sich ableitenden amidartigen Verbindungen genannt. Sie entstehen aus 3 At. Aldehyd und 2 At. Ammoniak, unter Austritt von 6 Aeq. Wasser.

### Hydrobenzamid: $C_{42}H_{18}N_2$.

644. Es entsteht aus Bittermandelöl und Ammoniak nach der Gleichung:

$$3(C_{14}H_6O_2) + 2NH_3 = C_{42}H_{18}N_2 + 6HO.$$

Auch aus Chlorbenzol (195) entsteht es langsam durch Einwirkung von Ammoniak.

Reines Bittermandelöl verwandelt sich in Berührung mit wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur bald in eine Krystallmasse von Hydrobenzamid, das man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether in farblosen Octaëdern erhält. Es schmilzt bei 110° und ist in Wasser unlöslich. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl, durch Alkalien wird es dagegen in die isomere Base Amarin (532) verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet das Hydrobenzamid beim Erhitzen für sich.

Erwärmt man Hydrobenzamid mit Aethyljodür in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so erhält man die Jodverbindung von Diäthylhydrobenzamid, $C_{50}H_{28}N_2J_2 = C_{42}H_{18}N_2 + 2C_4H_5J$, als zähe, unkrystallinische, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Masse. Durch Silberoxyd wird das Jod abgeschieden und es entsteht ein alkalisch reagirender zäher Körper, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist, von der Zusammensetzung $C_{50}H_{28}N_2O_2$. Mit 2 Aeq. Säure giebt derselbe unkrystallinische Verbindungen.

Man kann dem Hydrobenzamid die rationelle Formel $(C_{14}H_6)_3N_2$ geben; das Diäthylhydrobenzamid erhält hiernach die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_6)_3\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$, und die Jodverbindung wäre $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_6)_3\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2$.

### Hydrosalicylamid (Salicylimid): $C_{42}H_{18}N_2O_6$.

645. Es entsteht aus salicyliger Säure und Ammoniak, und scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen derselben sogleich ab:

$$3(C_{14}H_6O_4) + 2NH_3 = C_{42}H_{18}N_2O_6 + 6HO;$$

es krystallisirt in gelblich-weissen Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, in kaltem Alkohol sich nur wenig lösen, reichlich aber in warmem. Verdünnte Kalilauge zersetzt es in der Kälte nicht, entwickelt aber beim Erhitzen Ammoniak, während salicyligsaures Kali entsteht. Mit essigsaurem Kupferoxyd und Ammoniak versetzt, scheidet die Lösung desselben smaragdgrüne Blättchen von Salicylimid-Kupferoxyd-Ammoniak, $C_{42}H_{15}N_2O_3 . 3CuO . NH_3$, ab, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind.

Die anisylige Säure bildet ein entsprechend zusammengesetztes Hydramid.

Furfuramid: $C_{30}H_{12}N_2O_6$.

646. Es bildet sich aus Furfurol (286) beim Schütteln mit weingeistigem Ammoniak:

$$3C_{10}H_4O_4 + 2NH_3 = C_{30}H_{12}N_2O_6 + 6HO.$$

Es krystallisirt in weissen Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in Weingeist oder Aether löslich sind. Säuren verwandeln es augenblicklich in Furfurol und Ammoniak; beim Kochen mit Kali, oder Erhitzen auf 120°, geht es in Furfurin (598) über.

# V. Pectinstoffe.

647. Fast in allen Pflanzen, besonders reichlich aber in den unreifen fleischigen Früchten und in den rübenartigen Wurzeln, kommt ein Stoff vor, Pectose genannt, der für sich in Wasser ganz unlöslich ist, durch ein in den Früchten enthaltenes Ferment aber in Lösung übergeht und zu einer Reihe von Producten Veranlassung giebt, welche man im Allgemeinen Pectinstoffe nennt, weil sie die Fähigkeit besitzen, mit Wasser eine Gallerte zu bilden. Die Pectinstoffe sind farblos, unkrystallisirbar, unlöslich in Weingeist und nicht fähig, sich in Zucker zu verwandeln. In Wasser sind sie theils löslich, theils unlöslich; sie wirken nicht auf das polarisirte Licht.

Die Pectose, deren Existenz man nur erschliesst, ohne sie je für sich dargestellt zu haben, ist immer mit Cellulose (665) gemengt, von der sie aber dadurch getrennt werden kann, dass man das Gemenge mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt, wodurch die Pectose in das in Wasser lösliche Pectin verwandelt wird.

Löst man die Cellulose aus Wurzeln oder saftreichen Früchten durch Kupferoxyd-Ammoniak auf, so hinterbleibt die zu Pectin-Kupferoxyd umgewandelte Pectose in unveränderter Form und man kann dann unter dem Mikroskop erkennen, dass sie das Innere der Zellwände bekleidet.

Pectin. Das Pectin kommt in den reifen Früchten fertig gebildet vor und lässt sich aus dem Saft von reifen Birnen darstellen, indem man den Kalk mittelst Oxalsäure und die

eiweissartigen Stoffe mittelst Gerbsäure ausfällt, worauf man das Pectin durch Alkohol aus der Lösung niederschlägt. Auch aus den Rüben kann man das Pectin durch Erwärmen mit verdünnten Säuren und hierauf durch Fällen mit Weingeist erhalten.

Das Pectin fällt auf Zusatz von Alkohol aus concentrirten Lösungen in langen Fäden, aus verdünnten als eine Gallerte nieder. Es reagirt neutral und giebt mit Bleizuckerlösung keinen Niederschlag, wird aber durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Durch Kochen verändert sich das Pectin in seiner wässerigen Lösung in Parapectin, wobei diese ihre gummiartige Beschaffenheit verliert und zugleich die Fähigkeit erhält, durch Bleizucker gefällt zu werden. Auf Zusatz von Alkohol schlägt sich ein farbloser Stoff nieder, welchen man Parapectin genannt hat.

Kocht man das Parapectin mit verdünnten Säuren, so verwandelt es sich in Metapectin, das die Lackmustinctur röthet, in Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Es fällt Chlorbarium, wodurch es von den beiden vorhergehenden Pectinstoffen verschieden ist. Das Metapectin findet sich in den übereifen Früchten.

Pectin, Parapectin und Metapectin besitzen gleiche Zusammensetzung, welche man durch die Formel $C_{64}H_{48}O_{64}$ darstellt, Metapectin und Parapectin verlieren aber bei 140° 2 Aeq. Wasser.

Pectosinsäure. Das in den Früchten und Rüben enthaltene Ferment, welches man aus dem Safte der Möhren mit Alkohol ausfällen kann und Pectase genannt hat, besitzt die Eigenschaft, das Pectin in Pectosinsäure zu verwandeln, welche gallertartig und in Wasser kaum löslich ist. Pectosinsäure entsteht auch, wenn verdünnte Lösungen der Alkalien in der Kälte auf Pectin einwirken.

Pectinsäure. Die Verwandlung des Pectins durch die Pectase oder durch Alkalien bleibt nicht bei der Bildung von Pectosinsäure stehen. Bei längerer Einwirkung der Pectase, oder durch überschüssige Alkalien, verwandelt sich die anfangs gebildete Pectosinsäure schnell in Pectinsäure, welche man aus der alkalischen Lösung durch Säuren ausfällen kann. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, kaum löslich in kochendem Wasser. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird sie in Parapectinsäure verwandelt, welche sich auflöst. Die Pec-

tinsäure löst sich ausser in den Alkalien auch in Wasser auf, wenn dieses eine kleine Menge Citronensäure, Aepfelsäure oder oxalsaure Alkalisalze enthält. Mit den Erdalkalien bildet die Pectinsäure in Wasser unlösliche Salze.

Metapectinsäure. Diese Säure, welche das Endproduct bei der Zersetzung der Pectinstoffe darstellt, entsteht bei Einwirkung starker Säuren oder überschüssiger Alkalien auf die vorhergehenden Stoffe. Sie ist in Wasser löslich und bildet mit allen Basen lösliche Salze. Aus einer alkalischen Kupferoxydlösung fällt sie Kupferoxydul, die einzige Eigenschaft, die sie mit dem Zucker gemein hat.

Man hat für diese Säuren folgende Formeln angenommen, welche jedoch keineswegs als festgestellt zu betrachten sind. Alle diese Formeln lassen sich durch $n(C_8H_5O_7) + m\,HO$ darstellen:

| | |
|---|---|
| Pectosinsäure . . . . . | $C_{32}H_{20}O_{28} + 3HO$ |
| Pectinsäure . . . . . | $C_{32}H_{20}O_{28} + 2HO$ |
| Parapectinsäure . . . . . | $C_{24}H_{15}O_{21} + 2HO$ |
| Metapectinsäure . . . . | $C_8H_5O_7 + 2HO$. |

# VI. Kohlenhydrate.

648. Unter diesem Namen begreift man eine Gruppe von organischen Stoffen, die sämmtlich 12 oder 24 Aeq. Kohlenstoff und verschiedene Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, beide aber in demselben Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden (in gleichen Aequivalenten). Sie gehören zu den wichtigsten Bestandtheilen der Pflanzen, in denen sie allgemein verbreitet sind, doch kommen einige auch in den Thieren vor. Ihr Zusammenhang tritt noch dadurch deutlich hervor, dass sie sämmtlich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gährungsfähigen Zucker übergeführt werden. Ihre nähere Constitution ist noch nicht bekannt, und es ist möglich, dass das Molekül von einigen weit höher ist, als man es gewöhnlich annimmt. Ihren chemischen Eigenschaften nach lassen sie sich als den Alkoholen nahestehende Körper betrachten; sie vereinigen sich nämlich mit Säuren zu neutralen (ätherartigen) und sauren Verbindungen (Aethersäuren), bilden aber auch mit Metalloxyden salzähnliche Verbindungen. Am verbreitetsten in der Natur sind: Rohrzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker, Milchzucker, Stärkmehl, Gummi, Schleim- und Holzfaser; hieran reihen sich andere Zuckerarten, welche theils dem Rohrzucker, theils dem Traubenzucker und Fruchtzucker ähnlich sind. Wir beschreiben endlich im Zusammenhang mit ihnen eine Anzahl ihrer Verwandlungsproducte (Dextrin, Caramel, Glucin-

säure, Mannit u. s. w., sowie einige dem Mannit zunächst verwandte Stoffe.

Rohrzucker: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$.

649. Der Rohrzucker findet sich in den Pflanzensäften, besonders denen des Stammes, gelöst; in vorzüglicher Menge kommt er im Zuckerrohr, Sorgho, Ahornsaft und den Runkelrüben vor. Der durch Auspressen erhaltene Saft dieser Pflanzen wird mit Kalkmilch geklärt und rasch eingedampft, wo beim Erkalten der Rohrzucker auskrystallisirt. Er wird durch Umkrystallisiren, Behandeln mit Kalk und Eiweiss, sowie mit Thierkohle gereinigt. Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen, schiefen (monoklinometrischen) Säulen; er löst sich in $\frac{1}{3}$ Theil kaltem Wasser, leichter in heissem; in Alkohol ist er weniger leicht löslich. Er schmeckt rein süss. Beim Erhitzen schmilzt er bei 160°, und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse (Gerstenzucker), welche erst nach längerer Zeit sich wieder in krystallinischen Zucker verwandelt. Erhitzt man ihn über seinen Schmelzpunkt (auf 200°), so verliert er Wasser und geht hierdurch in Caramel über, welcher sich nicht wieder in Zucker zurück verwandeln lässt.

Der sogenannte Caramel ist ein Gemenge verschiedener, schwer von einander zu trennender Stoffe, die sämmtlich Kohlenstoff und die Elemente des Wassers enthalten. Er schmeckt nicht süss und löst sich sehr leicht in Wasser mit brauner Farbe auf.

Beim stärkeren Erhitzen schwärzt sich der Zucker, entwickelt viel Gas (Kohlensäure, Sumpfgas, Kohlenoxyd), Essigsäure, Aceton, Aldehyd, braun gefärbte Oele (worunter Furfurol), einen bitter schmeckenden Stoff, den man Assamar genannt hat, und hinterlässt viel Kohle.

Der Rohrzucker geht mit den Alkalien, mit Kalk, Baryt und einigen anderen Metalloxyden in Wasser lösliche Verbindungen ein.

Versetzt man eine alkoholische Zuckerlösung mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so scheidet sich eine halbflüssige Verbindung, $C_{12}H_{11}O_{11} + KO$, ab, die in Wasser, nicht in Alkohol löslich ist.

Der Kalk löst sich in reichlicher Menge in Zuckerlösung. Kocht man eine solche, so scheidet sich eine Verbindung, $C_{12}H_{11}O_{11} \cdot 3\,CaO$, als ein flockiger Niederschlag ab, welcher

in kaltem und in warmem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Versetzt man dagegen eine Auflösung von Zucker mit Kalkmilch und hierauf mit Alkohol, so scheidet sich eine andere Verbindung von der Formel $C_{12}H_{11}O_{11} \cdot CaO$ aus, welche in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist. Die entsprechende Barytverbindung, $C_{12}H_{11}O_{11} \cdot BaO$, krystallisirt. Diese Verbindungen reagiren stark alkalisch und werden durch Kohlensäure zersetzt. Eine Zuckerlösung wird gleichfalls durch essigsaures Bleioxyd, wenn man zugleich Ammoniak zusetzt, gefällt. Der Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit annimmt, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_8 \cdot 2PbO + HO$. Er verliert bei 160° 1 Aeq. Wasser, liefert aber, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wieder gewöhnlichen Rohrzucker.

Der Rohrzucker vereinigt sich auch mit Chlornatrium zu einer schwierig krystallisirenden Verbindung, $2(C_{12}H_{11}O_{11}).NaCl$, die man beim Verdunsten einer mit Kochsalz versetzten Zuckerlösung in zerfliesslichen Krystallen erhält. Sie schmecken zugleich süss und salzig. Aehnliche Verbindungen geht der Zucker mit Chlorkalium und Salmiak ein, und sie veranlassen oft einen bedeutenden Verlust bei der Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben, welche viele Salze enthalten.

Eine Zuckerlösung dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts, und das Drehungsvermögen ist dem Zuckergehalt der Lösung proportional. In Berührung mit starken Säuren, besonders schnell in der Wärme, wird das Drehungsvermögen anfangs vermindert, ist hierauf Null, zuletzt aber erhält die Lösung die Fähigkeit, die Polarisationsebene links zu drehen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Zucker unter lebhafter Erwärmung und unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ameisensäure in eine schwarze Masse verwandelt (verkohlt). Verdünnte Schwefelsäure oder überhaupt alle verdünnten Säuren verwandeln, selbst schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, den Zucker in ein Gemenge von Traubenzucker und eine nicht krystallisirbare linksdrehende Zuckerart (Invertzucker). Auch beim Erwärmen des Zuckers mit Salmiak, Chlorcalcium, Chlorzink und wenig Wasser auf 100° verwandelt er sich in Invertzucker. Der Zucker löst viele Metalloxyde auf, welche in Wasser nicht löslich sind, wie z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali, er reducirt viele Metalloxyde, besonders bei Gegenwart von Alkalien. So scheidet er aus Silber- und Goldlösungen die Metalle ab, und aus Kupfer-

oxydlösungen, die man mit überschüssigem Kali und Zucker versetzt hat, scheidet sich beim Kochen (nicht in der Kälte) allmälig Kupferoxydul ab.

Durch Salpetersäure wird der Zucker oxydirt, und zwar in gelinder Wärme in Zuckersäure verwandelt: $C_{12}H_{11}O_{11} + O_6 = C_{12}H_{10}O_{16} + HO$. Beim Kochen dagegen erhält man daraus nichts wie Oxalsäure. Durch Destillation mit Kalk zerlegt er sich in Kohlensäure, Wasser, Aceton und Metaceton, $C_{12}H_{10}O_2$, nach der Gleichung:

$$2\,(C_{12}H_{11}O_{11}) = 6\,CO_2 + 6\,HO + C_6H_6O_2 + C_{12}H_{10}O_2.$$

Das Metaceton ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 84° siedet und in Wasser unlöslich ist. Durch Oxydationsmittel wird es in Essigsäure und Propionsäure verwandelt.

### Traubenzucker: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$.

650. In den süss schmeckenden Früchten, wie in Trauben, Feigen, Kirschen, Pflaumen u. s. w., ist eine Zuckerart enthalten, die beim Eindampfen des Saftes als eine syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt, nach längerem Stehen aber sich in Krystalle von Krümelzucker verwandelt. Der Traubenzucker findet sich ferner im Honig, in geringer Menge im Blute, in der Leber, und wird in manchen Krankheiten, namentlich der Zuckerharnruhr, in reichlicher Menge in dem Harn abgeschieden. Derselbe entsteht aus dem Rohrzucker durch Einwirkung verdünnter Säuren, sowie überhaupt aus den meisten Gliedern dieser Classe, wie aus Holzfaser, Stärkmehl, Gummi; endlich noch aus vielen Pflanzenstoffen, welche wir später (674) kennen lernen werden, durch Einwirkung verdünnter Säuren, z. B. aus Salicin, Phloridzin, Amygdalin u. s. w. In vielen der angeführten Entstehungsweisen des Traubenzuckers wird zwar anfangs unkrystallisirbarer Zucker (Glucose) erhalten, welcher aber beim Stehen in concentrirter Lösung sich in krystallinischen Traubenzucker verwandelt.

Er krystallisirt schwierig in blumenkohlartigen Massen, löst sich weniger als der Rohrzucker in Wasser (in $1^1/_3$ Theilen in der Kälte) und schmeckt weniger süss; in Alkohol ist er dagegen leichter löslich als Rohrzucker. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Das Drehungsvermögen der Lösung nimmt beim Stehen ab. Die Krystalle enthalten 2 Aeq. Wasser, die sie bei 100°, wobei sie schmelzen,

verlieren. In höherer Temperatur, bei 140°, verwandelt er sich unter Verlust von Wasser in Caramel (602).

Man stellt den Traubenzucker am einfachsten aus Honig dar, den man zuerst in der Kälte mit Alkohol auszieht, worin sich ein unkrystallisirbarer Zucker löst, während der krystallisirte Traubenzucker zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol noch gereinigt wird. In gleicher Weise kann man ihn aus Rosinen darstellen.

Der Traubenzucker verbindet sich mit den Basen wie der Rohrzucker, doch wird er durch dieselben leicht gebräunt und zersetzt. Eine Barytverbindung, $2(C_{12}H_{12}O_{12}) + 3BaO$, erhält man, wenn man Traubenzucker und Baryt, beide in Holzgeist gelöst, mit einander vermischt, in Gestalt eines flockigen, weissen Niederschlags. Eine ähnliche Bleiverbindung, $C_{12}H_{11}O_{11} + 3PbO$, erhält man durch Fällen von Traubenzucker mit essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak.

Der Traubenzucker giebt mit Kochsalz eine in schönen Krystallen anschiessende Verbindung, $2(C_{12}H_{12}O_{12}).NaCl + 2HO$, die im leeren Raum 2 Aeq. Wasser verlieren und dabei zerfallen.

Der Traubenzucker vereinigt sich, in ähnlicher Weise wie das Glycerin, beim Erwärmen mit vielen organischen Stoffen, besonders mit Säuren, zu eigenthümlichen neutralen Verbindungen. Sie gleichen im Allgemeinen den in der Natur häufig vorkommenden gepaarten Zuckerverbindungen (Glycosiden). Dieselben Verbindungen erhält man auch durch Erhitzen von Rohrzucker mit organischen Säuren.

Der Traubenzucker, welcher durch verdünnte Säuren unveränderlich ist, wird auch von concentrirter Schwefelsäure nicht geschwärzt. Bringt man bei 100° getrockneten Traubenzucker mit dem anderthalbfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst er sich auf und verbindet sich zu einer gepaarten Säure, die man in Wasser löst und durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt von unverbundener Schwefelsäure befreit. Durch Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd fällt zuckerschwefelsaures Bleioxyd nieder, durch dessen Zersetzung mit Schwefelwasserstoff man die Zucker-Schwefelsäure frei erhält. Sie ist indessen wenig beständig und zersetzt sich leicht.

Bei Gegenwart von Basen oxydirt sich der Traubenzucker sehr leicht. Er nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und färbt sich braun. Kupferoxyd wird in alkalischer Lösung schon in

der Kälte zu Oxydul, Quecksilberoxydsalze werden zu Oxydulsalzen oder metallischem Quecksilber reducirt, aus Silber- und Goldlösungen scheidet sich das Metall ab.

Man wendet diese Eigenschaft zur Bestimmung der in einer Flüssigkeit vorhandenen Zuckermenge an. Man erhitzt eine mit Weinsäure und überschüssigem Kali versetzte Kupfervitriollösung zum Kochen und bringt die zu prüfende Flüssigkeit hinzu, wobei der Zucker sich rasch oxydirt und rothes Kupferoxydul niederfällt, das man, durch Glühen in Kupferoxyd verwandelt, wägen kann; 1 Aeq. Traubenzucker reducirt in dieser Weise 10 Aeq. Kupferoxyd. Am zweckmässigsten ist es, sich hierbei titrirter Kupferlösungen zu bedienen, denen man so lange die zu prüfende Zuckerlösung hinzusetzt, bis sie entfärbt sind.

Auch bei abgehaltener Luft wird der Traubenzucker durch die Einwirkung starker Basen zersetzt und in Glucinsäure, n ($C_8H_5O_5$), verwandelt. Vermischt man Traubenzucker mit Barythydrat und erwärmt auf 100°, so bildet sich unter lebhaftem Aufblähen und unter Wärmeentwickelung glucinsaurer Baryt:

$$2\,(C_{12}H_{12}O_{12}) + 3\,(BaO \cdot HO) = 3\,(BaO \cdot C_8H_5O_5) + 12HO.$$

Die Glucinsäure ist eine unkrystallisirbare, gelbliche Masse, die in Alkohol und Wasser leicht löslich ist und sauer reagirt. Sie bildet mit Kalk und Baryt lösliche Salze, mit Bleioxyd ein unlösliches basisches Salz. An der Luft wird die Glucinsäure bald braun. Man hat diesen braunen Körper, welcher auch neben Glucinsäure bei dem Kochen von Rohrzucker mit verdünnten Säuren unter Luftzutritt entsteht, Apoglucinsäure genannt.

Der Traubenzucker erleidet in Berührung mit Fermenten eine Reihe von Veränderungen. Kommt derselbe in einer schwach sauren Flüssigkeit mit faulenden Stoffen in Berührung, so zerfällt er in Alkohol und Kohlensäure, $C_{12}H_{12}O_{12} = 2(C_4H_6O_2) + 4\,CO_2$. (Geistige Gährung.) Gleichzeitig entsteht immer eine geringe Menge von Bernsteinsäure, sowie etwas Glycerin.

Bei Gegenwart von faulenden Stoffen in alkalisch reagirender Flüssigkeit verwandelt sich der Zucker in Milchsäure, welche mit Zucker isomer ist. Wahrscheinlich verwandelt sich erst die Milchsäure, und nicht unmittelbar der Zucker, in Buttersäure: $C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 4\,CO_2 + 4H$.

Unter gewissen nicht genau bekannten Umständen erleidet der Zucker die sogenannte schleimige Gährung, wobei er

in einen dem arabischen Gummi ähnlichen schleimigen Stoff verwandelt wird. Gleichzeitig bildet sich oft eine gewisse Menge von Milchsäure und Mannit. Diese Gährung findet öfters beim Runkelrübensaft und in weissen Weinen statt. Es ist ferner wahrscheinlich, dass der Zucker durch Einwirkung von Fermenten unmittelbar in Essigsäure übergehen kann:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 3\ (C_4H_4O_4).$$

Fruchtzucker (Glucose*): $C_{12}H_{12}O_{12}$.

651. Der unkrystallisirbare Zucker, welcher sich in den sauren Früchten findet, und in dem Honig mit Traubenzucker gemengt enthalten ist, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Traubenzucker, in den er sich bei längerem Stehen verwandelt. In trocknem Zustande ist er gummiartig, zerfliesslich, in Wasser und in Weingeist sehr leicht löslich. Er unterscheidet sich von dem Traubenzucker, ausser durch den amorphen Zustand auch noch dadurch, dass er die Polarisationsebene nach links dreht. Der durch Einwirkung verdünnter Säuren aus dem Rohrzucker und anderen Kohlenhydraten erhaltene süsse Stoff (Invertzucker) ist ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker zu gleichen Theilen.

Wahrscheinlich hat man unter dem Namen Fruchtzucker (Glucose) verschiedene Zuckerarten zusammengeworfen, welche jedoch jedenfalls in der Zusammensetzung übereinstimmend und in den Eigenschaften einander so ähnlich sind, dass es sehr schwierig ist, dieselben von einander zu unterscheiden. Besonders die optischen Eigenschaften derselben zeigen oft ansehnliche Unterschiede.

Milchzucker (Lactin): $C_{12}H_{11}O_{11} + HO$.

652. Der Milchzucker kommt in der Milch aller Säugethiere vor, einerlei, ob dieselben Pflanzen- oder Fleischnahrung geniessen; man hat ihn aber noch nicht in anderen Stoffen gefunden oder künstlich dargestellt.

Der Milchzucker wird im Grossen aus der von Fett und

*) Unter dem Namen Glucose versteht man häufig den Traubenzucker, in der Regel jedoch alle dem Traubenzucker ähnlichen Zuckerarten.

Käsestoff befreiten Kuhmilch durch Eindampfen und Stehenlassen des syrupdicken Rückstandes in harten, halbdurchsichtigen Krystallkrusten gewonnen, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

Er krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, die hart sind und zwischen den Zähnen knirschen. Er löst sich in 6 Thln. kaltem und 2½ Thln. kochendem Wasser, und ist unlöslich in Alkohol und Aether. Er schmeckt schwach, aber angenehm süss. In wässeriger Lösung dreht der Milchzucker die Polarisationsebene nach rechts. Bei 130° verliert der Zucker 1 Aeq. Wasser ohne zu schmelzen; beim Auflösen in Wasser erhält man wieder unveränderten Milchzucker. Erhitzt man den Milchzucker auf 170° bis 180°, so verwandelt er sich in eine braune, unkrystallinische Masse (Lactocaramel) von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$, welche durch Wasser nicht mehr in Milchzucker verwandelt wird. Die Schmelzung des zersetzten Milchzuckers findet bei etwa 203° statt.

Der Milchzucker verbindet sich mit den Basen zu leicht zersetzbaren, alkalisch reagirenden Verbindungen.

Durch Salpetersäure wird der Milchzucker, beim gelinden Erwärmen lebhaft angegriffen und in Schleimsäure, $2HO . C_{12}H_8O_{14}$, und etwas Weinsäure verwandelt. Hierdurch unterscheidet sich der Milchzucker wesentlich von dem isomeren Rohrzucker, welcher mit Salpetersäure Zuckersäure liefert.

Leicht reducirbare Metalloxyde, wie Kupferoxyd, werden durch den Milchzucker, sowie durch den Traubenzucker reducirt, doch reducirt 1 Aeq. Milchzucker nur 7 Aeq. Kupferoxyd. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet der Milchzucker schon in der Kälte Kupferoxydul aus. In der Milch geht der Milchzucker, sobald das Caseïn zu faulen anfängt, in Milchsäure über, unter anderen Verhältnissen aber kann er auch in Alkoholgährung versetzt werden, wie das berauschende Getränk (Kumis), welches die Baschkiren und Kalmucken aus Stutenmilch bereiten, beweist. Mit verdünnten Säuren in Berührung, verwandelt sich der Milchzucker in eine andere warzenförmig krystallisirende Zuckerart, welche früher mit Traubenzucker verwechselt wurde. Man hat sie Lactose genannt. Die Verwandlung findet langsam in der Kälte, rascher in der Wärme statt. Die Krystalle der Lactose sind linsenförmige, sechsseitige Blättchen. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene stärker nach rechts als der Traubenzucker, doch nimmt das Drehungsvermögen beim Stehen der Lösung bis zu einer bestimm-

ten Grenze ab. Sie geht mit Kochsalz keine Verbindung ein. Durch Salpetersäure wird sie in Schleimsäure verwandelt. Mit Hefe zusammengebracht, erleidet sie die Alkoholgährung.

653. Erwärmt man Milchzucker mit Brom und Wasser auf 100°, und kocht, nachdem das Brom verschwunden ist, die Lösung mit Silberoxyd (oder kohlensaurem Natron), so entsteht eine als Isodiglycoläthylensäure, $C_{12}H_{10}O_{12}$, bezeichnete, krystallisirbare, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Säure. Sie ist der Diglycoläthylensäure (413) isomer, und giebt mit 1 Aeq. Metall krystallisirbare Salze. Bei ihrer Bildung addiren sich wahrscheinlich dem Milchzucker zuerst 2 Aeq. Brom hinzu, so dass $C_{12}H_{12}Br_2O_{12}$ entsteht; Basen entziehen darauf dieser Verbindung 2 Aeq. Bromwasserstoffsäure.

Aus arabischem Gummi erhält man dieselbe Säure.

## Weitere Zuckerarten.

654. In den Pflanzen kommen ausser den vorher beschriebenen Zuckerarten noch andere vor, welche zum Theil dem Rohrzucker am ähnlichsten sind (insofern sie die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$ haben, durch Alkalien bei 100° nicht verändert werden, Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht reduciren und schwierig gähren), zum Theil aber zunächst dem Traubenzucker stehen (von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$, durch Alkalien sich verändern, Kupferoxyd reduciren, direct gähren). In die erste Kategorie gehören: Melitose, Trehalose (Mycose), Melezitose, in die letztere verschiedene, weniger genau charakterisirte Glucosearten, welche besonders hinsichtlich ihrer Krystallisirbarkeit, sowie ihrer circularpolarisirenden Wirkung sich unterscheiden.

655. Melitose, $C_{12}H_{11}O_{11} + HO$ (bei 100° getrocknet) oder $C_{12}H_{11}O_{11} + 3HO$, bei gewöhnlicher Temperatur.

Die australische Manna (von *Eucalyptus*-Arten ausgesondert) besteht wesentlich aus Melitose. Diese krystallisirt in reinem Zustande in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln. Sie ist in Wasser leicht löslich, von schwach süssem Geschmack. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Sie reducirt nicht die alkalische Lösung des Kupferoxyds. Bei 100° verliert sie 2 Aeq. Krystallwasser; bei 130° tritt unter Zersetzung ein weiterer Verlust von Wasser ein.

Die Melitose wird durch Hefe in Gährung versetzt, doch bildet sich nur halb so viel Alkohol und Kohlensäure, als aus einer

gleichen Menge von Traubenzucker, und es entsteht gleichzeitig ein anderer zuckerähnlicher Stoff, Eucolyn genannt. Dasselbe scheint auch durch Einwirkung der Säuren aus Melitose zu entstehen. Das Eucolyn, $C_{12}H_{12}O_{12}$, ist syrupartig, und dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts; es reducirt alkalische Kupferoxydlösung zu Oxydul. Es ist nicht gährungsfähig.

656. Trehalose (Mycose): $C_{12}H_{11}O_{11} + 2HO$. Diese Zuckerart wurde aus der Trehala (einem Product von auf *Echinops*-Arten lebenden Insecten, das in Syrien gesammelt wird) dargestellt, und scheint mit der in dem Mutterkorn vorkommenden Zuckerart (Mycose) identisch zu sein. Sie krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die zwischen den Zähnen krachen und sehr süss schmecken. Sie verliert bei 100° 2 Aeq. Wasser ohne zu schmelzen und bleibt hierauf selbst bei 160° unverändert; die noch wasserhaltige Substanz schmilzt über 100°. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, wenig in kaltem Alkohol. Sie dreht die Polarisationsebene rechts, und zwar stärker als alle anderen Zuckerarten. Durch Säuren wird sie nur langsam in einen glycoseartigen Körper (wahrscheinlich Traubenzucker) verwandelt.

657. Melezitose: $C_{12}H_{11}O_{11}$ (bei 110° getrocknet). Diese Zuckerart wurde in der auf den jungen Trieben des Lerchenbaumes (*mélèze*, *Larix Europaea*) sich abscheidenden sogenannten Manna von Briançon gefunden und durch Auskochen mit Alkohol beim Verdunsten in sehr kleinen, glänzenden, harten Krystallen erhalten. Sie schmeckt süss, ungefähr wie Traubenzucker. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts, etwas stärker als der Rohrzucker. Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie beim Kochen in eine dem Traubenzucker ähnliche Zuckerart verwandelt.

Im Anschluss an die Zuckerarten beschreiben wir das

## Glycogen: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

658. Es findet sich in der Leber der Thiere und wird durch Auskochen mit Wasser und Fällen mit Alkohol daraus dargestellt. Zur weiteren Reinigung wird es mit verdünnter Kalilauge gekocht und nochmals durch Alkohol gefällt, zuletzt aber aus seiner wässerigen, mit Essigsäure versetzten Lösung durch Zusatz von Alkohol niedergeschlagen.

Es ist stärkmehlartig, weiss, amorph, geruch- und geschmacklos, in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löslich, die

mit Jod sich violett oder braunroth färbt. Es reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht und geht mit Hefe versetzt nicht in Alkoholgährung über. Beim Kochen mit verdünnten Säuren, ferner durch Diastase, Pancreassaft, Speichel, Blut u. s. w. wird es in Traubenzucker verwändelt.

Das Glycogen steht hinsichtlich seiner Eigenschaften zwischen dem Stärkmehl und dem Dextrin.

Stärkmehl: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

659. Das Amylum oder Stärkmehl kommt in den Zellen der Pflanzen in rundlichen Körnern von verschiedener Gestalt vor. Unter dem Mikroskop erscheint z. B. das Kartoffelstärkmehl in ovalen Körnern (Fig. 26), an welchen ein besonderer Punkt *a* Nabelfleck genannt, bemerklich ist, um welchen die ganze Masse concentrischen ten abgelagert scheint. Drückt diese Körner zwischen zwei Glasplatten so zerspringen sie in einzelne Stücke, gewöhnlich vom Nabelfleck aus (Fig. 27). Man sieht dabei, dass ein jedes Korn durch Auflagerung einer grossen Anzahl von Schichten gebildet ist. Erhitzt man das Stärkmehl auf 200° und befeuchtet es dann mit Wasser, so schwellen die Körnchen bedeutend auf und die einzelnen Schichten desselben werden deutlich sichtbar, wie dies in Fig. 28 an einem Stärkmehlkorn gezeigt ist.

Fig. 26.

Die symmetrische Gruppirung der Stärkmehltheilchen um den Nabelfleck zeigt sich besonders deutlich, wenn man sie unter dem Mikroskop in polarisirtem Licht betrachtet und zwischen das Auge und das Object isländischen Doppelspath bringt. Man sieht dann ein schwarzes Kreuz, dessen Mittelpunkt mit dem Nabelfleck zusammenfällt (Fig. 29).

Die verschiedenen Pflanzen enthalten in den äusseren Fer-

Fig. 27.

Fig. 28.

men verschiedene Stärkmehlkügelchen, so dass man schon bloss an der Form den Ursprung einer Stärkmehlsorte erkennen kann. Sehr verschieden ist namentlich die Grösse der Stärkmehlkörner. Die grössten sind die des Kartoffelstärkmehls (etwa 0,185 Millimeter lang), weit kleiner die der Getreidearten (etwa 0,045 Millimeter lang). Die Lagerung der Stärkmehlkörner in den Zellen der Kartoffeln ist Fig. 30 (a. f. S.) dargestellt.

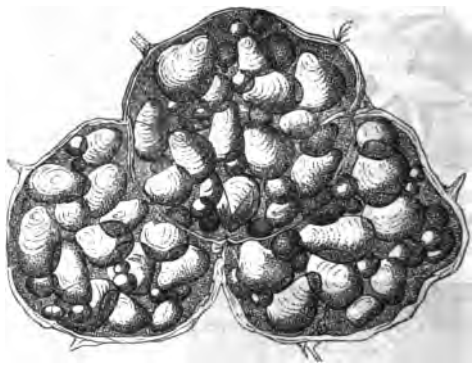
Fig. 29.

Das Amylum ist ein weisses, zart anzufühlendes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches in Wasser und in Weingeist auch nach dem Zerreiben ganz unlöslich ist. In heissem Wasser quillt das Stärkmehl auf und vertheilt sich darin so fein, dass man es für eine Lösung halten kann. Die dicke Flüssigkeit, welche man durch Kochen von Stärkmehl und Wasser erhält, ist unter dem Namen Kleister bekannt. Durch verdünnte Säuren wird schon in der Kälte dieselbe Veränderung des Stärkmehls bewirkt. In der Wärme findet eine völlige Lösung statt, wobei indessen zuletzt das Stärkmehl zersetzt wird.

Das Jod hat eine bemerkenswerthe Wirkung auf das Stärk-

mehl; es färbt dasselbe nämlich dunkelblau, selbst die unveränderten Körnchen, leichter aber die aufgequollenen. Beim

Fig. 30.



Erwärmen verschwindet die Färbung, sie erscheint aber wieder bei dem Erkalten.

Man erhält das Stärkmehl aus den Pflanzentheilen, in welchen es reichlich enthalten ist, durch Zerreiben der Zellen und Auswaschen derselben mit Wasser, so lange dieses noch milchig abfliesst, wobei die durch ein feines Sieb von beigemengten Pflanzentheilen befreite Flüssigkeit, wenn sie ruhig steht, das Stärkmehl abscheidet, das von mechanischen Beimengungen leicht durch Schlämmen gereinigt wird.

Wird das aus Getreide dargestellte Mehl feucht an der Luft stehen gelassen, so gehen die beigemengten stickstoffhaltigen Stoffe bald in Fäulniss über und lösen sich auf, während das Stärkmehl grösstentheils unverändert bleibt und durch Schlämmen rein erhalten wird.

Erhitzt man das Stärkmehl mit Wasser über 100°, so verwandelt es sich allmälig, zuerst in Dextrin (664) und dieses später in Traubenzucker. Leichter geschieht diese Verwandlung, wenn man dem Wasser eine sehr kleine Menge (2 bis 3 Proc.) Schwefelsäure zusetzt. Man stellt auf diese Weise nun eine bedeutende Menge von Traubenzucker dar, der für die Bierbrauerei und zur Verbesserung der Weine viel angewendet wird. Man benutzt hierzu hölzerne Fässer, in welchen eine mit feinen Löchern versehene Bleiröhre bis auf den Boden geht, mittelst welcher man gespannten Wasserdampf einleiten

kann. Man füllt sie zu $^2/_3$ mit Wasser an, dem man 3 Proc. Schwefelsäure zugesetzt hat, und erhitzt durch den Dampf zum Kochen. Man lässt nun das in Wasser vertheilte Stärkmehl langsam einfliessen, wobei es, ohne einen Kleister zu bilden, sich sogleich löst. Man erhitzt noch eine Stunde lang zum Kochen, sättigt hierauf die Säure mit Kreide und dampft die klar von dem Niederschlag abgelassene Flüssigkeit zum Syrup ein, der beim längeren Stehen körnige Krystalle von Traubenzucker absetzt.

Dieselbe Umwandlung erleidet das Stärkmehl auch durch ein Ferment, welches bei dem Keimen der Getreidearten sich bildet und welches man Diastase (795) genannt hat. Auch dieses bewirkt den Uebergang des Stärkmehls in Dextrin und Zucker. Auch der Speichel, sowie der Magensaft, lösen das Stärkmehl auf, indem es dieselbe Verwandlung erleidet.

Das Stärkmehl erleidet durch Salpetersäure eine eigenthümliche Veränderung. In concentrirtem Zustande löst sie das Stärkmehl leicht auf, und auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches man Xyloïdin genannt hat. Die Formel dieses Stoffes ist wahrscheinlich $C_{12}H_9XO_{10}$, weshalb er Nitroamylum genannt werden könnte. Bei dem Erhitzen entzündet sich das Xyloïdin und verbrennt mit Lebhaftigkeit unter Hinterlassung von Kohle. Verdünnte Salpetersäure verwandelt beim Kochen das Stärkmehl in Oxalsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Stärkmehl in eine gummiartige Masse verwandelt, welche eine gepaarte Schwefelsäure enthält. Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein und Salzsäure liefert das Stärkmehl Chloral (145).

### Stärkmehlartige Stoffe.

660. Es giebt einige dem Stärkmehl isomere und auch in den Eigenschaften ähnliche Stoffe, nämlich das Inulin, Lichenin und Paramylum.

Inulin: $C_{12}H_{10}O_{10}$. Es findet sich namentlich in der Wurzel vieler Pflanzen aus der Familie der *Compositae*, z. B. in *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, und besonders reichlich in den Knollen der Dahlien (Georginen). Man erhält es aus diesen Wurzeln leicht durch Auskochen mit Wasser, wobei es sich beim Erkalten der Lösung als ein weisses Pulver

absetzt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, beim Kochen löst es sich auf, ohne einen Kleister zu bilden. Durch Jod wird es nicht blau gefärbt. Es dreht die Polarisationsebene links. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser, leichter noch durch Säuren, wird es in Fruchtzucker verwandelt. Durch kochende Salpetersäure wird es in Oxalsäure übergeführt.

Lichenin, $C_{12}H_{10}O_{10}$, auch Moosstärke genannt, kommt in verschiedenen Flechten, namentlich in dem isländischen Moos (*Cetraria islandica*) vor. Man gewinnt es daraus, indem man dieses zuerst mit Wasser, welches mit etwas kohlensaurem Natron versetzt ist, 24 Stunden stehen lässt, worauf man mit kochendem Wasser das Lichenin auszieht, welches bei dem Erkalten als eine farblose Gallerte sich ausscheidet. Beim Trocknen hinterbleibt das Lichenin als eine durchsichtige, harte Masse. Es wird durch Jod blau gefärbt. Durch verdünnte Säuren wird es beim Kochen in Zucker verwandelt.

Paramylum, $C_{12}H_{10}O_{10}$, wird nicht in Pflanzen sondern in Infusorien (*Euglena viridis*) in kleinen weissen Körnern gefunden, welche in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich sind und in kochendem Wasser aufquellen, ohne einen Kleister zu bilden. Durch kochende Salzsäure wird es in gährungsfähigen Zucker verwandelt.

### Gummi: $C_{12}H_{10}O_{10} + HO$.

661. Unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Gummi begreift man eine Anzahl von Stoffen, welche mit kaltem Wasser eine dickflüssige und klebrige Auflösung oder Mischung bilden, und durch Alkohol daraus niedergeschlagen werden. Man findet hierbei einen wesentlichen Unterschied, indem einige Gummiarten eine filtrirbare Lösung geben, während andere in Wasser nur aufquellen, ohne sich wirklich zu lösen. Erstere Körper nennt man Gummi im engeren Sinne, während die letzteren mit dem Namen Pflanzenschleim bezeichnet werden.

Das eigentliche Gummi, auch Arabin genannt, ist in dem Safte vieler Pflanzen gelöst, und wird von denselben häufig an der Rinde ausgeschieden, wo es eintrocknet. Besonders reichlich quillt es aus manchen Arten der Gattung *Acacia* aus; es wird gesammelt und als arabisches Gummi in den Handel gebracht.

Das arabische Gummi bildet farblose oder gelbliche Massen von glasartigem Glanz und muschligem Bruch. In kaltem Wasser löst es sich vollständig auf und trocknet zu einer ge-

sprungenen, durchsichtigen Masse ein. Das Gummi besitzt einen faden Geschmack und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In einer mit Kupfervitriol versetzten Gummilösung, entsteht auf Zusatz von Kalilauge ein bläulicher Niederschlag, welcher beim Kochen nicht braun wird. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt die Gummilösung einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Gummi mit Bleioxyd: $C_{12}H_{10}O_{10} + PbO$.

Eine Gummilösung dreht die Polarisationsebene links.

In Alkohol ist das Gummi unlöslich, und seine wässerige Lösung wird durch Zusatz von Alkohol vollständig gefällt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es allmälig in gährungsfähigen Zucker verwandelt. Durch Salpetersäure wird es in der Hitze in Schleimsäure verwandelt, welche sich als ein weisses Pulver niederschlägt. Die Mutterlauge enthält Weinsäure.

Die Zusammensetzung des Arabins nach dem Trocknen bei 100° ist $C_{12}H_{11}O_{11}$; bei 120 bis 130° verliert es 1 Aeq. Wasser und hat hiernach eine der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ entsprechende Zusammensetzung.

Das arabische Gummi hinterlässt beim Verbrennen etwa 3 Proc. Asche, welche hauptsächlich Kalk, Kali, Magnesia nebst Kohlensäure enthält. Die anorganischen Bestandtheile lassen sich dem Gummi entziehen, wenn man die wässerige Lösung desselben mit Salzsäure versetzt und hierauf durch Alkohol fällt. Der Niederschlag ist, so lange er feucht ist, in Wasser leicht löslich und reagirt sauer; nach dem Trocknen quillt er darin nur auf. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt, ausser auf Zusatz von wenig Salzsäure, Salzlösungen oder Basen. Mit Kalk, Magnesia und den Alkalien geht dieser Körper in Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten lösliche Verbindungen ein. Man hat daher das arabische Gummi als eine solche Verbindung (welche jedoch auf $9\,C_{12}H_{10}O_{10}$ nur 1 Aeq. Base enthalten würde) betrachtet.

Die Kirschbäume, Pflaumenbäume und andere Bäume scheiden häufig eine zähe Masse ab, welche an der Luft erhärtet und den Namen Kirschgummi führt. Es ist ein Gemenge vieler Substanzen, besteht aber grossentheils aus Arabin.

662. Bassorin. In dem Bassoragummi, welches von einer Cactusart abstammen soll, ist als wesentlicher Bestandtheil ein im kalten und kochenden Wasser unlöslicher Stoff enthalten, welcher aber beim Kochen aufquillt und eine gallertartige Beschaffenheit annimmt. In Alkalien löst es sich leicht.

Das Tragantgummi, welches aus im Oriente vorkom-

menden *Astragalus*-Arten als dicker, gummiartiger Saft ausfliesst und erhärtet, scheint eine Mischung von Arabin und Bassorin nebst Stärkmehl zu enthalten.

663. Pflanzenschleim. Derselbe ist sehr allgemein in den Pflanzen verbreitet und durch die Eigenschaft charakterisirt, in kaltem Wasser aufzuquellen, leichter noch in kochendem, und damit eine dicke Flüssigkeit zu bilden, so dass in Wasser unlösliche Stoffe sich mit solchem Gummiwasser fein vertheilen lassen, wie z. B. Fett, Harz u. s. w. In den Flohsamen (*Plantago Psyllium*), Leinsamen, in den Knollen der *Orchis*-Arten u. s. w. kommt solcher Pflanzenschleim reichlich vor. Sie geben sämmtlich mit Salpetersäure Schleimsäure und werden durch Jod nicht blau gefärbt. Alle diese Stoffe besitzen eine mit dem Gummi übereinstimmende Zusammensetzung.

Dextrin: $C_{12} H_{10} O_{10}$.

664. Das Stärkmehl geht, wie erwähnt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Diastase, indem es sich löst, zuerst in einen gummiartigen Stoff über, den man Dextrin genannt hat, weil er in besonders hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene des Lichts nach rechts zu drehen.

Das Dextrin wird auf verschiedene Weise im Grossen bereitet. Die älteste Methode besteht darin, das Stärkmehl für sich auf etwa 210° zu erhitzen, wobei es sich in Dextrin verwandelt, welches noch wie Stärkmehl pulverförmig erscheint, aber gelblich gefärbt ist. Man hat dasselbe Leiocome genannt.

Jetzt wendet man gewöhnlich ein anderes Verfahren an: Man befeuchtet das Stärkmehl mit Wasser, das man mit 2 Proc. Salpetersäure versetzt hat, lässt es hierauf an der Luft trocknen und erhitzt es bis 110°.

Das Dextrin ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol, und bleibt beim Verdampfen der Lösung als eine farblose, durchsichtige Masse zurück. Da es durch Jod nicht gefärbt wird, so lässt sich bei der Darstellung desselben aus Stärkmehl leicht der Punkt erkennen, wann alles Stärkmehl zersetzt ist, und von dem durch weitere Zersetzung schon gebildeten Zucker trennt man es durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol.

Mit Kupferoxydlösung und Kali erwärmt, scheidet es

Kupferoxydul ab, und mit Salpetersäure gekocht, liefert es, wie die Zuckerarten, Oxalsäure und keine Schleimsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure oder Diastase wird es leicht in Traubenzucker übergeführt.

Da das Dextrin die Gummiarten in ihren meisten Anwendungen ersetzen und viel billiger dargestellt werden kann, so wird es jetzt in Fabriken in grosser Menge gewonnen.

### Pflanzenfaser (Cellulose): $C_{12}H_{10}O_{10}$.

665. Bei der Betrachtung aller Pflanzentheile unter dem Mikroskop findet man sie aus verschieden geformten Zellen zusammengesetzt, welche im Innern theils mit flüssigen, theils mit festen Körpern (z. B. Stärkmehl) angefüllt sind. Die Wand dieser Zellen besteht bei allen Pflanzen aus dem nämlichen Stoff, der daher den Namen Cellulose erhalten hat.

Die reine Cellulose ist durchscheinend, farblos, in Wasser, Alkohol und Aether, sowohl in der Kälte, als in der Wärme unlöslich. Verdünnte Säuren und Alkalien verändern anfangs die Cellulose nicht, lösen sie aber mit der Zeit beim Kochen auf. Die Cellulose löst sich in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak (z. B. der Lösung von basisch kohlensaurem Kupferoxyd in starker Ammoniakflüssigkeit) auf, und wird daraus durch Zusatz von Säuren in farblosen Flocken wieder abgeschieden. In dieser Beziehung zeigen sich übrigens zwischen den verschiedenen Pflanzenzellen Unterschiede, welche entweder eine Verschiedenheit der Substanz der Zellenwände anzeigen, oder vielleicht auch von der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit der Cellulose abhängen. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich hierauf vollständig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken ab, welche wie das Stärkmehl durch Jod blau gefärbt werden. Man hat diesen Körper deshalb Amyloïd genannt. Befeuchtet man daher Pflanzenzellen mit Jodlösung, und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sie sich blau. Die unveränderte Cellulose wird durch Jod nicht blau gefärbt. Taucht man ungeleimtes Papier in, mit ihrem halben Volum Wasser vermischte, kalte Schwefelsäure wenige Secunden ein, wäscht es hierauf mit Wasser, zuletzt mit verdünntem Ammoniak ab, so erhält man eine dem Pergament gleichende Substanz (Papyrine, vegetabilisches Pergament) von der Zusam-

mensetzung der Cellulose, welche vieler Anwendungen fähig ist. Man gewinnt die Pflanzenfaser aus den Pflanzen, indem man die damit vermengten Stoffe auflöst; die möglichst fein zertheilten Pflanzen werden zuerst mit verdünnter Kalilauge, hierauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wiederholt behandelt, bis alle anderen Stoffe entfernt sind. Das feine Filtrirpapier ist möglichst reine Cellulose.

Durch Kochen mit Schwefelsäure wird die Cellulose in Zucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat in Oxalsäure. Salpetersäure verwandelt beim Kochen die Cellulose in Oxalsäure. Eine merkwürdige Verwandlung erleidet die Pflanzenfaser durch eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Ohne sich darin zu lösen oder ihre Form zu ändern, verwandelt sie sich hierbei in eine Nitroverbindung, das sogenannte Pyroxylin oder die Schiessbaumwolle. Man taucht gereinigte Baumwolle in eine Mischung von 1 Thl. rauchender Salpetersäure (oder auch Salpeter) und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt sie einige Minuten darin und wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie damit aus und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Pyroxylin ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in einem Gemenge von Alkohol und Aether (namentlich wenn es durch Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme dargestellt wurde) oder in Essigäther auf, und bleibt beim Verdunsten der Lösung als zusammenhängende durchsichtige Haut zurück. Man wendet die Lösung in einem Gemisch von Alkohol und Aether, welche man Collodium nennt, zur Darstellung des sogenannten elektrischen Papiers sowie auch als ein Mittel an, um einen luftdichten Ueberzug zu erhalten (Pflaster). Eine ausgedehnte Anwendung hat das Collodium in der Photographie bekommen.

Das Pyroxylin verbrennt bei der Berührung mit einem glühenden Körper plötzlich unter Verpuffung, ohne Kohle zu hinterlassen. Man wendet es daher als Ersatzmittel des Schiesspulvers an. Man braucht, um dieselbe Wirkung auszuüben, viermal so viel Pulver als Pyroxylin; auch zeigt dasselbe den Vortheil, vollständig zu verbrennen und keinen Rückstand in dem Lauf zu lassen; es verbrennt aber so rasch, dass es oft das Gewehr zerschmettert oder wenigstens sehr angreift. Die Zusammensetzung des Pyroxylins ist $C_{12}H_7X_3O_{10}$ und es entsteht nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{10}O_{10} + 3(HO . NO_5) = C_{12}H_7N_3O_{22} + 6HO.$$

Das Wasser, welches hierbei austritt, verdünnt die Schwefelsäure, so dass die Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure bald unwirksam wird.

Es scheint jedoch auch eine Verbindung $C_{12}H_8X_2O_{10}$ unter ähnlichen Umständen sich bilden zu können, welche gleichfalls, aber mit Hinterlassung von Kohle, verpufft.

Behandelt man das Pyroxylin mit Reductionsmitteln (z. B. mit Essigsäure und Eisen), so verwandelt es sich wieder in gewöhnliche Baumwolle.

666. Tunicin: $C_{12}H_{10}O_{10}$. In einigen, niederen Classen angehörigen Thieren hat man in der äusseren Bedeckung einen der Cellulose sehr ähnlichen und in der Zusammensetzung übereinstimmenden Körper gefunden, den manche Chemiker für damit identisch halten, andere unter dem Namen Tunicin davon unterscheiden. Man erhält es aus dem Mantel von Ascidien durch längeres Kochen erst mit concentrirter Salzsäure, dann mit Kalilauge. Es zeigt grösseren Widerstand gegen die Einwirkung chemischer Agentien (verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure verändern es selbst bei fortgesetztem Kochen nicht), wird aber nach dem Auflösen in kalter concentrirter Schwefelsäure beim Verdünnen mit kochendem Wasser in Glucose verwandelt.

---

## Gährungsunfähige sogenannte Zuckerarten.

667. Im Anschluss an die eigentlichen Zuckerarten, welche durch geeignete Behandlung in Alkohol und Kohlensäure zerfallen, beschreiben wir eine Anzahl krystallisirbarer Stoffe, welche in Zusammensetzung und Geschmack den Zuckerarten ähnlich sind, aber auf Zusatz von Hefe nicht die Alkoholgährung erleiden können. Sie liefern dagegen, in Berührung mit faulenden Thierstoffen und Kreide, Alkohol, wie für Mannit und Dulcit erwiesen ist. Sie enthalten 12 Aequivalente Kohlenstoff und theils ebensoviel Wasserstoff wie Sauerstoff (in Aequivalenten), theils 2 Aeq. Sauerstoff weniger als Wasserstoff.

Wir beschreiben hier: Sorbin, Inosit, Mannit, Dulcit Quercit, Pinit.

Sorbin: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_6H_6O_6$.

668. Man hat diesen zuckerartigen Stoff aus dem Saft der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) erhalten, nachdem er mehrere Monate in offenen Gefässen aufbewahrt worden war. Aus dem zur Trockne eingedampften Syrup scheiden sich dunkel gefärbte Krystalle ab, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhält. Es sind farblose und durchsichtige Krystalle (Octaëder des rhombischen Systems), die zwischen den Zähnen krachen und wie Rohrzucker süss schmecken. In Wasser sind sie sehr leicht löslich (in ½ Thl.), in Alkohol aber nur wenig. Eine mit Kali alkalisch gemachte Lösung färbt sich auf Zusatz von Kupferlösung tief blau und scheidet beim Stehen oder Erwärmen Oxydul ab. Durch Alkalien wird das Sorbin gelb gefärbt und beim Erhitzen riecht es wie Zucker. Von diesem unterscheidet es sich aber wesentlich dadurch, dass es, mit Hefe versetzt, nicht gährt. Es dreht die Polarisationsebene stark nach links. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es keinen Traubenzucker, gehört also nicht zu den Kohlenhydraten. Beim Erhitzen verliert es Wasser und liefert eine braune, unkrystallinische Masse von saurer Reaction (Sorbinsäure). Sorbin giebt auf Zusatz von Bleizuckerlösung und Ammoniak einen weissen, flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_4O_4 . 2PbO$.

Inosit: $C_{12}H_{12}O_{12} + 4HO$.

669. Der Inosit kommt in dem Thierkörper, im Muskelfleisch, namentlich dem Herzmuskel, Gehirn und dem Lungengewebe vor. Man hat ihn auch in unreifen Bohnen gefunden. Der wässerige Auszug des Fleisches wird eingedampft und nachdem die Krystalle von Kreatin (570) abgeschieden sind, mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt, wobei zuerst schwefelsaures Kali, später Inosit auskrystallisirt. Er bildet monoklinometrische, meist blumenkohlartig gruppirte, farblose Krystalle, die bei 100° 4 Aeq. Krystallwasser (nach obiger Formel) verlieren und in höherer Temperatur unzersetzt schmelzen. Sein Molekül ist unbekannt, so dass daher ebenso $C_6H_6O_6 + 2HO$ oder andere Formeln seine Zusammensetzung ausdrücken. Er ist der geistigen Gährung nicht fähig, und wird auch durch Behandlung mit Säuren nicht in Glucose verwandelt. Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne ein, setzt

dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche man als Reaction auf Inosit benutzen kann.

Mannit: $C_{12}H_{14}O_{12}$ oder $C_6H_7O_6$.

670. Der Mannit oder Mannazucker ist ein im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommender Stoff. Sehr reichlich findet er sich in der Manna, die man bekanntlich durch Eintrocknen des Saftes gewinnt, welcher aus Einschnitten in die Rinde der Mannaesche (*Fraxinus Ornus*) ausfliesst. Der Mannit findet sich auch in dem ausgeschwitzten Saft vieler anderer Pflanzen, z. B. der Kirsch- und Aepfelbäume, der Lerche, der Linden, in vielen Schwämmen und Seegräsern. Er entsteht leicht aus Fruchtzucker (Invertzucker), wenn dieser in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird. Ebenso bildet er sich aus Zucker bei der schleimigen Gährung, sowie bei der Milchsäuregährung in geringer Menge.

Man gewinnt den Mannit am leichtesten aus der Manna. Man löst diese in ihrem halben Gewicht kochenden Wassers, klärt durch Eiweiss und colirt durch ein wollenes Tuch. Die beim Erkalten fest werdende Masse wird ausgepresst, und durch wiederholtes Vertheilen in kaltem Wasser und Abpressen zuletzt farblos erhalten. Im Kleinen ist es besser, die Manna mit kochendem Alkohol zu behandeln, wobei der Mannit beim Erkalten auskrystallisirt.

Der Mannit krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, oder in feinen seideglänzenden Nadeln. Er löst sich in 5 Thln. kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Wasser, in kaltem Alkohol ist er schwierig löslich, leicht in kochendem, nicht in Aether. Er besitzt einen schwach süssen Geschmack, unterscheidet sich aber von den Zuckerarten dadurch, dass er, mit Hefe versetzt, nicht gährt, und in alkalischer Lösung auf Zusatz von Kupfervitriol auch beim Kochen kein Kupferoxydul abscheidet, sondern nur eine tief blaue Flüssigkeit liefert. Er wirkt nicht circularpolarisirend.

Der Mannit verliert beim Erhitzen auf 200°, wobei er schmilzt, 2 Aeq. Wasser, und verwandelt sich in Mannitan, eine süsse, syrupartige, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Substanz, welche in Berührung mit Wasser allmälig wieder in Mannit zurück verwandelt wird. Einmal wurde auch eine

Substanz erhalten, die von dem Mannit durch Verlust von 4 Aeq. Wasser sich ableitet, und als Mannid, $C_{12}H_{10}O_8$, bezeichnet.

In höherer Temperatur zersetzt sich der Mannit vollständig, und verflüchtigt sich unter Hinterlassung von wenig Kohle.

Der Mannit wird als gelindes Abführungsmittel angewendet.

Mit Bleioxyd vereinigt sich der Mannit zu einer krystallinischen Verbindung, $4PbO . C_{12}H_{10}O_8$, die man auf Zusatz von Mannit zu einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhält. Auch mit anderen Metalloxyden geht der Mannit Verbindungen ein.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Mannit ohne Färbung auf, indem Mannit-Schwefelsäure, $3HO . 6SO_3 . C_{12}H_{11}O_9$, entsteht, welche mit 3 Aeq. Metalloxyd lösliche, neutrale Salze bildet, die nur schwierig krystallisiren. Die freie Säure zerfällt leicht in Mannit und Schwefelsäure.

Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erleidet der Mannit eine interessante Verwandlung. Löst man denselben in concentrirter Salpetersäure (von 1,5 specif. Gew.) und setzt hierauf Schwefelsäure zu, so scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Stoff, Nitromannit, $C_{12}H_8X_6O_{12}$, aus:

$$C_{12}H_{14}O_{12} + 6(HO . NO_5) = C_{12}H_8N_6O_{36} + 12HO.$$

Derselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber in kochendem Alkohol und in Aether leicht auf, woraus er in feinen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt er unzersetzt, stärker erhitzt, verbrennt er mit schwacher Verpuffung.

Durch einen kräftigen Schlag entzündet er sich und verbrennt unter heftigem Knall. Man hat ihn als Ersatzmittel des Knallquecksilbers in Zündhütchen mit Vortheil angewendet. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff lässt sich der Nitromannit wieder in Mannit zurückführen.

Erhitzt man Mannit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so entsteht Capronyljodür (Hexyljodür), $C_{12}H_{13}J$, oder eine damit isomere Verbindung:

$$C_{12}H_{14}O_{12} + 11HJ = C_{12}H_{13}J + 12HO + 10J.$$

Befeuchtet man Platinschwarz mit einer concentrirten Mannitlösung, so findet unter lebhafter Wärmeentwickelung eine Oxydation statt, in Folge welcher eine eigenthümliche Säure, Mannitsäure, $C_{12}H_{12}O_{14}$, aber ausserdem eine Zuckerart und als weitere Producte Ameisensäure und Kohlensäure auftreten.

Die Mannitsäure ist amorph, in Wasser und in Weingeist in jedem Verhältniss löslich, wenig in Aether. Sie bildet mit 2 Aeq. Metall meist leicht lösliche unkrystallisirbare Salze.

Die gleichzeitig entstehende Zuckerart, Mannitose genannt, besitzt im Allgemeinen die Eigenschaften des Fruchtzuckers, ist aber optisch unwirksam.

Mit Salpetersäure gekocht liefert der Mannit Zuckersäure und Oxalsäure.

Die Verbindungen des Mannits mit Säuren lassen ihn als sechsatomigen Alkohol betrachten, dessen Constitution durch das Schema: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$ ausgedrückt ist. Der Nitromannit (Salpetersäure-Mannit) wäre hiernach $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(NO_4)_6\end{matrix}\right\}O_{12}$, und die Mannitschwefelsäure $\left.\begin{matrix}C_{12}\begin{matrix}H_3\\H_8\end{matrix}\\(S_2O_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_{18}$.

Die Mannitsäure, welche in ähnlicher Beziehung zu Mannit steht, wie die Glycerinsäure zum Glycerin, erhält die Formel: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6O_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$, und ähnlich die Zuckersäure, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4O_4\\H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$, verhält sich zum Mannit, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol.

Es ist wahrscheinlich, dass die Zuckerarten, die zu Mannit in naher Beziehung stehen, in ähnlicher Weise sechsatomige Alkohole sind.

### Dulcit: $C_{12}H_{14}O_{12}$.

671. Eine aus Madagascar stammende, ihrer Herkunft nach sonst unbekannte Substanz, enthält einen mannitartigen Stoff, den man Dulcose oder Dulcit genannt hat. Identisch damit ist der in *Melampyrum*-Arten, sowie in *Scrophularia nodosa* enthaltene, früher als Melampyrin bezeichnete Körper. Er bildet grössere Krystalle des monoklinometrischen Systems, die schwach süss schmecken, bei 182° schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Er ist fast unlöslich in siedendem Weingeist und wird nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. Im Uebrigen verhält er sich dem Mannit gleich, ist namentlich nicht gährungsfähig und wirkt nicht auf polarisirtes Licht.

Der Dulcit liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und in geringer Menge Traubensäure. Beim

Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure giebt er dagegen dasselbe Product wie der Mannit (Hexyljodür).

### Quercit: $C_{12}H_{12}O_{10}$.

672. Es ist ein in den Eicheln enthaltener, süss schmeckender Stoff. Er krystallisirt in farblosen, schönen Prismen, schmilzt bei 235° unter Ausstossung eines krystallinisch sich verdichtenden Dampfes. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert er nur Oxalsäure; mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu einer gepaarten Säure, die mit Kalk ein lösliches, unkrystallinisches Salz liefert. Mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man Nitroquercit, eine wie Nitromannit detonirende Verbindung, die aber nicht krystallisirt, sondern harzartig erscheint. Im Uebrigen gleichen die Reactionen des Quercits denen des Mannits; beide unterscheiden sich ihren Formeln nach durch 2 Aeq. Wasser. Der Quercit ist daher mit Mannitan isomer.

### Pinit: $C_{12}H_{12}O_{10}$.

673. Der Pinit wird von der in Australien wachsenden *Pinus lambertiana* ausgesondert. Er krystallisirt in harten, weissen, strahligen Warzen, löst sich leicht in Wasser, fast nicht in absolutem Alkohol. Die Lösung schmeckt wie Candiszucker, wirkt rechts circularpolarisirend, reducirt alkalische Kupferoxydlösung nicht (auch nicht nach Behandlung mit Säuren), und wird durch Hefe nicht in Gährung versetzt.

Mit ammoniakalischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd giebt er einen Niederschlag, $C_{12}H_{12}O_{10} + 4PbO$.

# VII. Glucoside (Saccharide).

## (Mit Zucker gepaarte Stoffe.)

---

674. Wie erwähnt, vereinigen sich die **Zuckerarten** und die **Mannitarten**, ähnlich wie die **Alkohole**, direct mit Säuren zu neutralen oder sauren Verbindungen. Diese bilden sich, wenn stärkere Säuren (wie Schwefelsäure) bei gewöhnlicher Temperatur mit den Kohlenhydraten zusammenkommen, bei den schwächeren Säuren muss man durch Anwendung einer höheren Temperatur (bis 250°) ihre Bildung unterstützen.

Die hierdurch entstehenden Verbindungen sind **neutral** (vereinigen sich nicht mit Basen), wenn für jedes Aequivalent Säure, welches in die Verbindung eintritt, 2 Aeq. Wasser austreten; sie sind dagegen **sauer** (vereinigen sich mit Basen), wenn weniger Wasser austritt. Folgende Beispiele werden dies näher zeigen:

$$\left.\begin{array}{l} \underset{\text{Mannitan}}{C_{12}H_{12}O_{10}} + 2\underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} - 4HO = C_{20}H_{16}O_{14} \\ \underset{\text{Mannitan}}{C_{12}H_{12}O_{10}} + 4\underset{\text{Buttersäure}}{C_8H_8O_4} - 8HO = C_{44}H_{36}O_{18} \\ \underset{\text{Mannitan}}{C_{12}H_{12}O_{10}} + 6\underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} - 12HO = C_{96}H_{86}O_{22} \end{array}\right\} \text{Neutrale Verbindungen.}$$

$C_{12}H_{12}O_{12}$ Traubenzucker + $4\,C_8H_6O_{12}$*) Weinsäure − $10\,HO$ = $C_{44}H_{26}O_{50}$ Zuckerweinsäure

$C_{12}H_{12}O_{10}$ Mannitan + $6\,C_8H_6O_{12}$*) Weinsäure − $12\,HO$ = $C_{60}H_{36}O_{70}$ Mannitanweinsäure

} Saure Verbindungen.

Die Verbindungen werden meistens schon durch längere Einwirkung warmen Wassers, leichter beim Kochen mit verdünnten Säuren oder starken Basen, in die ursprüngliche Säure und Zuckerarten (oder Mannitan) zurück verwandelt.

Aehnliche Verbindungen kommen in den Pflanzen sehr verbreitet vor und wurden, schon ehe man die künstlich dargestellten Stoffe kannte, Glucoside genannt, weil sie durch Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fermenten in Zuckerarten und einen oder mehrere andere Stoffe sich spalten, wobei die Elemente des Wassers aufgenommen werden. Keins der natürlichen Glucoside ist jedoch bis jetzt künstlich dargestellt worden; es lässt sich übrigens voraussehen, dass dies geschehen wird, sobald man es ernstlich versucht.

### Künstlich dargestellte Glucoside.

675. Sie sind noch sehr unvollständig untersucht worden; von den neutralen Verbindungen kennt man fast nur die von dem Mannit sich ableitenden; von den sauren die Verbindungen der Weinsäure mit einigen Zuckerarten (und die früher erwähnten gepaarten Schwefelsäuren).

676. Essigsäure-Mannitan: $C_{20}H_{16}O_{14} = C_{12}H_{12}O_{10} + 2\,C_4H_4O_4 - 4HO$. Es bildet sich beim längeren Erhitzen einer Mischung von Mannit und Essigsäure auf 200 bis 220°. Um es von freier Essigsäure und unverändertem Mannit oder Mannitan zu trennen, setzt man eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron, zuletzt etwas Kalihydrat zu, schüttelt mit Aether, der die neutrale Verbindung löst und es beim Verdunsten als neutrale, syrupartige Flüssigkeit hinterlässt. Es besitzt einen bitteren Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether auf. Durch kochendes Barytwasser wird es in essigsauren Baryt und Mannitan zersetzt. Es ist daher keine Verbindung des Mannits, sondern des Mannitans.

*) 2 Aeq. Säure.

Die übrigen Mannitanverbindungen werden auf ganz ähnliche Art dargestellt und gleichen ihr auch in den Eigenschaften; die Löslichkeit in Wasser nimmt jedoch für die höheren Glieder der Reihe der Fettsäuren bedeutend ab, während sie in Alkohol, namentlich aber in Schwefelkohlenstoff löslicher werden. Die Verbindungen der Benzoësäure mit Mannitan sind harzartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanzen; man kennt zwei derartige Verbindungen: $C_{40}H_{20}O_{14} = C_{12}H_{12}O_{10} + 2C_{14}H_6O_4 - 4HO$ entsteht bei 200°; und $C_{96}H_{36}O_{22} = C_{12}H_{12}O_{10} + 6C_{14}H_6O_4 - 12HO$ bildet sich beim Erhitzen der ersteren mit überschüssiger Benzoësäure auf 200 bis 250°. Derartige neutrale Verbindungen mit mehrbasischen Säuren sind noch nicht dargestellt worden.

677. Traubenzucker-Weinsäure: $C_{44}H_{26}O_{50} = C_{12}H_{12}O_{12} + 4C_8H_6O_{12} - 10HO$. Zur Darstellung erhitzt man ein inniges Gemenge gleicher Theile Weinsäure und Traubenzucker während 1 bis 2 Tagen in offenen Gefässen auf 120°; nach dem Erkalten reibt man die Masse mit etwas Wasser und kohlensaurem Kalk zusammen, filtrirt von dem weinsauren Kalk ab und fällt durch Zusatz von Weingeist den traubenzuckerweinsauren Kalk aus. Aus dem Kalksalz lässt sich die Säure durch Oxalsäure abscheiden und in Lösung erhalten. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die freie Säure allmälig, rascher bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure, in Weinsäure und Traubenzucker. Die Säure scheint dreibasisch zu sein.

In den Trauben scheint zur Zeit der Reife eine ähnliche gepaarte Weinsäure vorzukommen.

Auf die gleiche Weise hat man aus Milchzucker, Rohrzucker, Quercit, Pinit, Erythrit und Weinsäure gepaarte Säuren dargestellt, deren Formeln jedoch noch nicht ganz festgestellt und deren Eigenschaften wenig bekannt sind.

678. Mannitanweinsäure: $C_{60}H_{36}O_{70} = C_{12}H_{12}O_{10} + 6C_8H_6O_{12} - 12HO$. Sie bildet sich beim fünfstündigen Erhitzen gleicher Theile Mannit und Weinsäure auf 120° und wird, wie oben angegeben, von freier Weinsäure und unverbundenem Mannit getrennt. Sie ist eine sechsbasische Säure (?). Das Kalksalz, $C_{60}H_{30}Ca_6O_{70}$, bildet eine weisse, unkrystallinische Masse. Es wird durch überschüssiges Kalkhydrat unter Bildung von weinsaurem Kalk und Mannitan (welches grossentheils in Mannit übergeht) zersetzt.

## In der Natur vorkommende Glucoside.

### Salicin: $C_{26}H_{18}O_{14}$.

679. Es findet sich in den bitterschmeckenden Weidenrinden, im Biebergeil und in manchen Pappelrinden. Kocht man Weidenrinde mit Wasser aus, engt die Lösung unter Zusatz von Bleioxydhydrat ein und schlägt endlich das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff nieder, so krystallisirt aus der syrupdicken Flüssigkeit das Salicin in farblosen, bitterschmeckenden Krystallen, die in kochendem Wasser äusserst leicht, schwierig in kaltem Wasser löslich sind. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Aether. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab; beim Erhitzen schmilzt es bei 120°, und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das Salicin liefert durch die Einwirkung verschiedener Agentien eine Reihe von Producten, die wir kurz betrachten wollen.

In Berührung mit dem aus süssen Mandeln darstellbaren Ferment, Synaptase oder Emulsin genannt, zerfällt es in Saligenin, $C_{14}H_8O_4$, und Traubenzucker:

$$C_{26}H_{18}O_{14} + 2HO = C_{14}H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

1 Thl. Emulsin ist hinreichend, um 20 Thle. Salicin in dieser Weise bei 20 bis 30° nach 10 bis 12 Stunden zu zersetzen. Das Saligenin, welches man in dem Salicin mit Zucker gepaart annehmen kann, wird durch Schütteln mit Aether von der Zuckerlösung getrennt und durch Verdunsten des Aethers in glänzenden, rhombischen Krystallblättern gewonnen. Es ist schwer löslich in kaltem, sehr leicht aber in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Es lässt sich als der Alkohol der Salicylsäure betrachten, in welche es durch Oxydationsmittel übergeführt wird. Alle Producte, welche bei der Zersetzung des Salicins auftreten, lassen sich theils von der Verwandlung des Saligenins, theils von der des Zuckers ableiten.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Saligenin beim Erwärmen in Saliretin, $C_{14}H_6O_2$, verwandelt, welches als harzartige, unlösliche Masse sich abscheidet. Unter denselben Umständen liefert das Salicin gleichfalls Saliretin und Glucose.

Durch Behandlung mit Chromsäure wird das Saligenin in salicylige Säure übergeführt:

$$C_{14}H_8O_4 + 2O = C_{14}H_6O_4 + 2HO.$$

Dieselbe Umwandlung erleidet das Salicin, nur wird dabei gleichzeitig der Zucker in Ameisensäure verwandelt.

Durch verdünnte Salpetersäure erleidet das Salicin eine eigenthümliche Veränderung, indem das Saligenin, ohne aus der Verbindung mit Zucker zu treten, in salicylige Säure übergeführt wird. Schüttelt man 1 Thl. Salicin mit 10 Thln. Salpetersäure von 1,16 specif. Gewicht, so löst es sich in der Kälte allmälig auf, und nach einigen Tagen scheiden sich kleine weisse Nadeln von Helicin, $C_{26}H_{16}O_{14} + 2HO$, ab. Das Helicin ist in warmem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Bei 100° verliert es 2 Aeq. Krystallwasser und schmilzt bei 175°. Durch Säuren oder Alkalien, besonders leicht aber auch durch Emulsin oder Bierhefe, zersetzt es sich in salicylige Säure und in Glucose:

$$C_{26}H_{16}O_{14} + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Durch Behandlung mit wässerigem Chlor wird das Helicin in Chlorhelicin, $C_{26}H_{15}ClO_{14} + 4HO$, verwandelt, welches, durch Emulsin zerlegt, neben Zucker chlorsalicylige Säure, $C_{14}H_5ClO_4$, liefert.

Das Salicin liefert, mit Salpetersäure von verschiedener Stärke oder verdünnter Salpetersäure, welche Untersalpetersäure enthält, behandelt, verschiedenartige Producte. Mit starker Salpetersäure erhält man in der Kälte Nitrosalicylsäure, $C_{14}H_5XO_6$, beim Kochen aber Pikrinsäure, $C_{12}H_3X_3O_2$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure neben Oxalsäure.

## Populin: $C_{40}H_{22}O_{16} + 4HO$.

680. In der Rinde und in den Blättern der Espe (*Populus tremula*) kommt ein farbloser, krystallinischer Stoff neben Salicin vor, den man wie das Salicin gewinnt und von letzterem durch Ausfällen mittelst kohlensaurem Kali trennt. Das so dargestellte Populin besitzt einen süssen Geschmack, ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol, sowie auch in Säuren, woraus es durch Alkalien gefällt wird. Das Populin wird durch Kochen mit Barytwasser in Salicin und Benzoësäure zerlegt:

$$C_{40}H_{22}O_{16} + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_{26}H_{18}O_{14}.$$

Mit Salpetersäure liefert es unter Austritt von 2 Aeq. Wasserstoff Benzohelicin, $C_{40}H_{20}O_{16}$, das in kurzen Prismen krystallisirt und dem Helicin sich ähnlich verhält. Man kann hiernach das Populin als eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker ansehen:

$$C_{40}H_{22}O_{16} + 4HO = C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Benzohelicin ist in ähnlicher Weise eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure, salicyliger Säure und Zucker:

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{16}}_{\text{Benzohelicin}} + 4HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{salicylige Säure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}}$$

### Arbutin: $C_{24}H_{16}O_{14}$.

681. Dieses in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus* oder *Arctostaphylos uva ursi*) vorkommende Glucosid ist dem Salicin homolog. Man gewinnt es aus dem wässerigen Auszug derselben, indem man durch essigsaures Bleioxyd Gallussäure und andere Stoffe fällt und das Filtrat, nach Abscheidung des gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff, zur Krystallisation eindampft.

Es bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Aether löslich sind. Sie enthalten 1 Aeq. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Das Arbutin schmeckt bitter; seine Lösung wird durch kein Metallsalz gefällt; mit schwefelsaurem Kupferoxyd und überschüssigem Kali bildet es eine dunkelblaue Lösung, die beim Kochen kein Kupferoxydul abscheidet.

Beim Kochen mit Säuren, oder auf Zusatz von Emulsin, spaltet sich das Arbutin in Hydrochinon (272) und Zucker:

$$C_{24}H_{16}O_{14} + 2HO = C_{12}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Löst man Arbutin in starker Salpetersäure auf und setzt Alkohol zu, so scheidet sich Binitroarbutin, $C_{24}H_{14}X_2O_{14}$, in gelben Krystallnadeln ab. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich dieses in Binitrohydrochinon, $C_{12}H_4X_2O_4$, und Zucker.

### Phloridzin: $C_{42}H_{24}O_{20} + 4HO$.

682. Das Phloridzin findet sich in der Wurzelrinde von Aepfel-, Birn- und anderen Obstbäumen, und wird durch Auskochen mit Weingeist ausgezogen und durch Verdunsten kry-

stallisirt erhalten. Zur Reinigung löst man es in warmem Wasser auf, fällt durch basisch essigsaures Bleioxyd beigemengte Stoffe und scheidet aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das gelöste Bleioxyd aus, worauf beim Eindampfen das Phloridzin in farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist in Alkohol, Aether und kochendem Wasser sehr leicht löslich, schwierig in kaltem Wasser. Es schmeckt anfangs bitter, dann adstringirend. Bei dem Erhitzen verliert es 4 Aeq. Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es vereinigt sich mit den Basen und geht mit Silberoxyd und Bleioxyd lösliche Verbindungen ein.

Durch die Einwirkung des Sauerstoffs erleidet eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Phloridzin eine merkwürdige Veränderung. Die anfangs farblose Lösung nimmt eine intensiv violette Purpurfarbe an, welche von der Bildung von Phloridzeïn, $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$, herrührt:

$$C_{42}H_{24}O_{20} + 2NH_3 + 6O = C_{42}H_{30}N_2O_{26}.$$

Das Phloridzeïn löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe auf, die durch Säuren roth gefärbt wird. Durch Reductionsmittel lässt sich das Phloridzeïn entfärben, es färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth.

Das Phloridzin ist gleichfalls eine gepaarte Zuckerverbindung, indem es bei dem Kochen mit verdünnten Säuren in Phloretin und Glucose zerfällt:

$$C_{42}H_{24}O_{20} + 2HO = C_{30}H_{14}O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Phloretin, $C_{30}H_{14}O_{10}$, scheidet sich in weissen, krystallinischen Blättchen aus, die in Wasser und Aether wenig, in Weingeist dagegen leicht löslich sind.

Das Phloretin löst sich in Alkalien leicht auf; beim Kochen mit überschüssigem Kali, oder mit Barythydrat, zerfällt es in Phloretinsäure, $C_{18}H_{10}O_6$ (230), und Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6$:

$$C_{30}H_{14}O_{10} + 2HO = C_{18}H_{10}O_6 + C_{12}H_6O_6.$$

Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6 + 4HO$. Es lässt sich von den Salzen der Phloretinsäure durch Ausziehen mit Aether trennen, und krystallisirt beim Verdunsten in farblosen Prismen. In kochendem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es schmeckt sehr süss, verliert beim Erwärmen 4 Aeq. Wasser und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Brom bildet es ein leicht krystallisirendes Substitutionsproduct: $C_{12}H_3Br_3O_6$.

Es entsteht auch aus Quercetin (684) durch Zersetzung mit Kalihydrat.

### Aesculin: $C_{42}H_{24}O_{26}$.

683. Es findet sich in der Rinde der Rosskastanie (*Aesculus hippocastanum*); man zieht sie mit Wasser aus, fällt andere Stoffe mit essigsaurem Bleioxyd und verdunstet das von überschüssigem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat, wobei das Aesculin langsam auskrystallisirt. Es bildet farblose Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, leicht in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind. Die wässerige Lösung fluorescirt in hohem Grad (Schillerstoff). Es schmilzt bei 160° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Durch verdünnte Säuren, sowie durch Synaptase, wird es in Aesculetin ($C_{18}H_6O_8$) und Zucker zerlegt:

$$C_{42}H_{24}O_{26} + 6HO = C_{18}H_6O_8 + 2C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Aesculetin bildet farblose Krystallblättchen, ist in Wasser und Alkohol in der Kälte nur wenig, beim Kochen leichter löslich. Die Lösung fluorescirt, doch weniger als die des Aesculins. Es schmilzt bei 270° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Eisenoxydsalze färben es grün; alkalische Kupferoxydlösung wird zu Oxydul reducirt.

### Quercitrin: $C_{38}H_{20}O_{22} + 3HO$.

684. Quercitrin hat man den aus Quercitron (Rinde von *Quercus tinctoria*) dargestellten krystallinischen Stoff genannt; ihm sehr ähnlich sind mehrere andere in Pflanzen vorkommenden Stoffe, die wir unten beschreiben.

Zur Darstellung des Quercitrins kocht man Quercitron mit Weingeist aus, fällt die Gerbsäure mit Leimlösung, und erhält beim Verdunsten unter Zusatz von Wasser das Quercitrin in kleinen gelben Krystallen, die kaum in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Es enthält 3 Aeq. Krystallwasser, die es bei 100° langsam verliert; getrocknet schmilzt es bei 180° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Quercetin, $C_{26}H_{10}O_{12}$, und Zucker zerlegt:

$$C_{38}H_{20}O_{22} + 2HO = C_{26}H_{10}O_{12} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Quercetin, $C_{26}H_{10}O_{12}$, scheidet sich in mikroskopischen gelben Nadeln ab. In kochendem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Alkalien. Eisenchlorid färbt es, wie auch Quercitrin, grün.

Der bei der Zerlegung des Quercitrins freiwerdende Zucker ist nicht mit Traubenzucker identisch; er wirkt nicht circularpolarisirend und reducirt weniger Kupferoxyd als dieser.

Das Quercetin erleidet beim Eindampfen mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat eine weitere Zersetzung. Es bildet sich hierbei Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6$, eine dem Quercetin, wie es scheint, isomere Säure (Quercetinsäure) und andere Producte (vielleicht Protocatechusäure, $C_{14}H_6O_8$ (705), deren Entstehung nach folgendem Schema nicht unwahrscheinlich ist: $C_{26}H_{10}O_{12} + 2HO = C_{12}H_6O_6 + C_{14}H_6O_8$). Die Quercetinsäure, $C_{26}H_{10}O_{12}$ (?), krystallisirt in wasserhaltigen, an der Luft verwitternden, feinen, seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Sie färbt Eisenchlorid blauschwarz wie Gallussäure; mit einem Tropfen Kalihydrat versetzt, nimmt sie an der Luft eine prächtig carminrothe Farbe an.

685. In der Gartenraute (*Ruta graveolens*) kommt ein dem Quercitrin ähnlicher Körper vor, der als Rutinsäure (Rutin) bezeichnet wurde; identisch damit ist der in den Kappern (von *Capparis spinosa*) enthaltene krystallinische Stoff.

In den chinesischen Gelbbeeren (Blüthenknospen von *Sophora japonica*) ist wieder ein in manchen Beziehungen übereinstimmender Stoff, den wir Melin nennen, enthalten. Aus den Blüthen der Akazien (*Robinia pseud-acacia*) hat man das den vorigen ähnliche Robinin dargestellt; endlich sind in den Blättern und Blüthen der Rosskastanie und im Hopfen gelbgefärbte krystallinische Körper enthalten, die noch nicht genauer bekannt sind, aber zu den vorher erwähnten nahe Beziehungen zeigen.

Das Rutin, Melin und Robinin zerfallen bei dem Kochen mit verdünnten Säuren in Quercetin und Zuckerarten, unterscheiden sich aber dadurch von einander und dem Quercitrin, dass sie zum Theil verschiedene Mengen von Zucker, theils auch in den Eigenschaften abweichende Zuckerarten hierbei liefern, oder endlich verschiedene Mengen von Wasser bei der Spaltung aufnehmen.

Das Rutin, $C_{50}H_{28}O_{30} + 4HO$ (bei 100° getrocknet), wird am leichtesten aus den Kappern durch Erkalten der wässerigen Abkochung derselben erhalten. Es bildet hellgelbe, seidenglänzende, feine Nadeln, die kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Es zerfällt beim Kochen

mit Säuren in Quercetin und Zucker, welcher letztere weder krystallisirt, noch circularpolarisirend ist:

$$C_{50}H_{28}O_{30} + 6HO = C_{26}H_{10}O_{12} + 2C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Melin, $C_{38}H_{24}O_{26}$ (?), bildet ganz dünne, blassgelbe Krystallnadeln, die bei 120° schmelzen. Es zerfällt beim Kochen mit Säuren in Quercetin und eine leicht weiter zersetzbare Zuckerart.

Das Robinin, $C_{50}H_{30}O_{32}$ (bei 100° getrocknet), wird aus Akazienblüthen durch kochendes Wasser ausgezogen und aus dem eingedampften Extract durch Auskochen mit Weingeist und Verdunsten für sich erhalten. Es bildet strohgelbe, schwach seidenglänzende Nadeln, die bei 195° schmelzen. In kochendem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, wenig in kaltem Wasser oder Weingeist, nicht in Aether. Kochende Säuren spalten es in Quercetin und eine unkrystallisirbare Zuckerart:

$$C_{50}H_{30}O_{32} + 4HO = C_{26}H_{10}O_{12} + 2C_{12}H_{12}O_{12}.$$

### Convolvulin (Rhodeoretin): $C_{62}H_{50}O_{32}$.

686. Die Jalappawurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) enthält als wirksamen Bestandtheil einen Stoff, den man durch Ausziehen mit Weingeist in Lösung erhält und, nachdem man durch Behandeln mit Knochenkohle unter Zusatz von Wasser gefärbte Stoffe entfernt hat, durch Eindampfen der Lösung als ein gelbliches Harz gewinnt. Dieses Convolvulin (Rhodeoretin) wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen durch Zusatz von Aether rein erhalten. Es sieht wie Gummi aus, schmilzt bei 150° und zersetzt sich in wenig höherer Temperatur. Es ist geruchlos und geschmacklos, von schwach saurer Reaction. In Wasser ist es nur wenig löslich, sehr leicht in Weingeist, nicht in Aether; auch in verdünnten Säuren löst es sich leicht auf, durch concentrirte wird es zersetzt. In Alkalien löst es sich leicht, erleidet aber eine Umänderung, indem es dadurch in Convolvulinsäure (Rhodeoretinsäure), $3HO \cdot C_{62}H_{50}O_{32}$, übergeführt wird. Man erhält diese Säure durch Kochen von Convolvulin mit Barytwasser, Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung im Wasserbade, wobei sie als eine gummiartige Masse hinterbleibt, die zwischen 100° bis 120° schmilzt. In Wasser und Weingeist löst sie sich in jedem Verhältniss auf, nicht in Aether. Sie reagirt stark sauer und bildet mit den Basen zwei Salz-

reihen, welche 1 oder 2 Aeq. Metalloxyd enthalten. Die Salze sind sämmtlich gummiartige Massen, die nach Quitten riechen. Bei der Entstehung der Convolvulinsäure werden 3 Aeq. Wasser in die Verbindung aufgenommen.

Das Convolvulin und die Convolvulinsäure sind gepaarte Zuckerverbindungen. Durch Emulsin, sowie auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, erhält man daraus Zucker und Convolvulinol, $C_{26} H_{24} O_6$, HO, welches, mit Alkalien behandelt, Convolvulinolsäure, $C_{26} H_{24} O_6$ (184), giebt. Auf Zusatz von Säuren scheidet sich letztere Säure in weissen, feinen Krystallen aus, die zwischen 40° bis 50° schmelzen und sich fettig anfühlen. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in Aether, besonders leicht aber in Alkohol. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie, wie auch das Convolvulin, roth gefärbt. Mit 1 Aeq. Basis bildet sie neutrale, krystallisirbare Salze. Behandelt man sie mit Salpetersäure in der Wärme, so liefert sie eine der Brenzölsäure (259) isomere Säure, die Ipomsäure, $C_{20} H_{18} O_8$, welche mit 2 Aeq. Basis neutrale Salze bildet. Das Convolvulin liefert beim Kochen mit Salpetersäure dieselbe Säure, und ausserdem Oxalsäure.

Die Verwandlung des Convolvulins in Zucker und Convolvulinolsäure erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_{62} H_{50} O_{32} + 10 HO = C_{26} H_{24} O_6 + 3 C_{12} H_{12} O_{12}.$$

Jalappin: $C_{68} H_{56} O_{32}$.

687. Dieser dem Convolvulin homologe Stoff ist in dem Rhizom von *Convolvulus orizabensis* enthalten und wird wie ersteres dargestellt.

Es ist gelblich, harzartig, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; es zeigt weder Geruch noch Geschmack. Beim Kochen mit verdünnten Säuren (sowie durch Alkalihydrate) zerfällt es in Jalappinol und Zucker. Durch starke Basen wird das Jalappin bei gewöhnlicher Temperatur in Jalappinsäure, $C_{68} H_{56} O_{32} + 3 HO$, übergeführt, welche in Wasser leicht löslich ist und sauer reagirt, aber ebenfalls nicht krystallisirt erhalten wurde. Die Jalappinsäure (oder das Jalappin) zerfällt beim Behandeln mit starken Säuren in Jalappinol und Zucker.

Das Jalappinol, $C_{32} H_{31} O_7$, krystallisirt in blumenkohlartigen, harten Massen, schmilzt bei 62°, löst sich nicht in

kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Kaustische Alkalien verwandeln das Jalappinol in Jalappinolsäure, $C_{32}H_{30}O_6$, welche gleichfalls krystallisirt und bei 64° schmilzt. Sie bildet krystallisirbare Salze. Dieselbe Säure entsteht auch neben Oxalsäure beim Schmelzen von Jalappin und Kalihydrat.

Die Verwandlung des Jalappins in Zucker und Jalappinsäure entspricht der Gleichung:

$$C_{68}H_{56}O_{32} + 10\,HO = C_{32}H_{30}O_6 + 3\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Salpetersäure verwandelt es in Ipomsäure.

Amygdalin: $C_{40}H_{27}NO_{22} + 6\,HO$.

688. In den Kernen vieler Pflanzen der *Drupaceae*, wie z. B. in Aprikosen, Kirschen und namentlich den bitteren Mandeln (nicht in den süssen), ferner in den Blättern und jungen Trieben, sowie auch der Rinde vieler Pflanzen derselben Familie (z. B. Kirschlorbeer, Traubenkirsche u. s. w.) kommt das Amygdalin in grösserer oder geringerer Menge vor. Man gewinnt es aus den, durch Auspressen von Oel befreiten, bitteren Mandeln durch Auskochen mit Alkohol, Eindampfen und Fällen der concentrirten Lösung durch Zusatz von Aether.

Das Amygdalin bildet glänzend weisse Krystallschuppen, ist geruchlos, von schwach bitterem Geschmack und löst sich leicht in Wasser und kochendem Weingeist, nicht in Aether auf. Es enthält 6 Aeq. Krystallwasser, die es leicht verliert. In Berührung mit dem sowohl in den süssen als auch in den bitteren Mandeln enthaltenen Ferment, Synaptase oder Emulsin, zerfällt es bei mittlerer Temperatur schnell unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure:

$$C_{40}H_{27}NO_{22} + 4\,HO = 2\,(C_{12}H_{12}O_{12}) + C_{14}H_6O_2 + C_2NH.$$

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung, so dass das Amygdalin unzersetzt bleibt. Es folgt hieraus das Verfahren, welches man bei einer vortheilhaften Darstellung von Bittermandelöl aus bitteren Mandeln einzuhalten hat. Man muss die zerstossenen Mandeln zuerst mit kaltem Wasser zusammenbringen und hierauf langsam zum Sieden erwärmen.

Beim Kochen des Amygdalins mit Alkalien entweicht der Stickstoff in Form von Ammoniak, und es entsteht Amygdalinsäure, $C_{40}H_{26}O_{24}$, welche als eine gummiartige, sauerschmeckende Substanz gewonnen wird. Sie bildet mit den

Basen meist unkrystallisirbare Salze. Beim Kochen mit Säuren zerfällt sie in Zucker und Mandelsäure.

Die Mandelsäure, $C_{16}H_8O_6$ (isomer der Anissäure), kann man auch aus Amygdalin, oder aus einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure, durch Kochen mit Salzsäure darstellen, wobei in ersterem Falle der Zucker abgeschieden, und in letzterem Falle die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird, welche erstere mit dem Bittermandelöl in Verbindung tritt:

$$C_{14}H_6O_2 + C_2NH + 4HO = C_{16}H_8O_6 + NH_3.$$

Aus der eingedampften Masse zieht man die Mandelsäure durch Aether aus, und erhält beim Verdunsten farblose Krystalle, die beim Erhitzen sich zersetzen. Die Mandelsäure lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit Bittermandelöl betrachten, ähnlich wie die Milchsäure aus Ameisensäure und Aldehyd gepaart angesehen werden kann:

$$C_{16}H_8O_6 = C_{14}H_6O_2 + C_2H_2O_4.$$

Durch Säuren wird sie nicht zersetzt, aber durch Oxydationsmittel liefert sie die Producte, welche Ameisensäure und Bittermandelöl für sich geben. Beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entwickelt sich sogleich Bittermandelöl.

## Solanin: $C_{86}H_{71}NO_{32}$.

689. Dieses in vielen Solanumarten, z. B. in den Beeren von *Solanum nigrum* und *dulcamara*, namentlich aber auch in den Beeren und Keimen der Kartoffeln enthaltene Glucosid gehört zu den Alkaloïden. In der That vereinigt es sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen, aus welchen es durch andere Basen, z. B. Ammoniak, abgeschieden wird.

Zur Darstellung wendet man zweckmässig die im Frühjahr aus den im Keller gelagerten Kartoffeln hervorschiessenden Keime an, zieht diese mit verdünnter Salzsäure aus und fällt die Lösung mit Ammoniak. Das gefällte Solanin wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die mikroskopischen Krystalle sind farblos, von bitterem, kratzendem Geschmack; sie schmelzen bei 235°. Es löst sich nur schwer in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte auf. Es ist giftig. Mit 1 Aeq. Säure bildet es farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Es zerlegt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren schon bei 50° in Traubenzucker und Solanidin, $C_{50}H_{41}NO_2$. Letzteres wird

auf Zusatz von Ammoniak aus der sauren Lösung in krystallinischen Flocken gefällt, die nach dem Trocknen in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten in farblosen Krystallen anschiessen. Es verflüchtigt sich im Kohlensäurestrom unter schwacher Bräunung. Das Solanidin reagirt alkalisch und vereinigt sich mit Salzsäure zu einer in farblosen, stark glänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung; auch bildet es mit Platinchlorid ein Doppelsalz, $C_{50}H_{41}NO_2 . HCl + PtCl_2$.

Die Spaltung des Solanins in Solanidin und Zucker erklärt sich leicht durch die Gleichung:

$$C_{86}H_{71}NO_{32} + 6HO = C_{50}H_{41}NO_2 + 3(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Concentrirte Salzsäure zersetzt das Solanidin weiter in eine in Wasser, Weingeist und Aether beinahe unlösliche Base, Solanicin, welche durch Austreten von Wasser aus ersterer Base entstanden zu sein scheint.

### Myronsäure: $C_{20}H_{19}NS_4O_{20}$.

690. Dieses schon seiner Zusammensetzung wegen merkwürdige Glucosid ist in Verbindung mit Kali in dem schwarzen Senfsamen enthalten, und wird daraus in folgender Weise gewonnen.

Gepulverte schwarze Senfsamen werden zunächst mit Weingeist zum Sieden erhitzt (wodurch das darin enthaltene Ferment unwirksam gemacht wird), hierauf abgepresst und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Der wässerige Auszug wird unter Zusatz von kohlensaurem Baryt im Wasserbad zum Syrup eingeengt. Durch Behandeln mit kochendem 85procentigem Weingeist löst man daraus das myronsaure Kali auf und erhält es beim Verdunsten in kleinen weissen, seideglänzenden Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in wasserfreiem Alkohol und unlöslich in Aether. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel:

$$C_{20}H_{18}KNS_4O_{20}.$$

Die Myronsäure lässt sich daraus durch Weinsäure abscheiden; sie zerfällt aber leicht und ist für sich nicht genauer bekannt.

Das myronsaure Kali entwickelt in verdünnter Lösung sogleich den Geruch nach Senföl, sobald es mit Myrosin (dem Ferment des Senfsamens) oder dem wässerigen Auszug von

weissen Senfsamen zusammenkommt. Es zerfällt hierbei in Senföl, Traubenzucker und zweifach schwefelsaures Kali:

$C_{20}H_{18}KNS_4O_{20} = C_8H_5NS_2 + C_{12}H_{12}O_{12} + KO.HO.2SO_3$.

Gleichzeitig scheidet sich ein wenig Schwefel ab, indem etwas Allylcyanür (378) sich bildet.

Salpetersaures Silberoxyd giebt mit myronsaurem Kali in verdünnter Lösung nach einigen Minuten einen weissen käsigen Niederschlag, $C_8H_5NAg_2S_4O_8$, während die Lösung Zucker enthält. Der Niederschlag, welcher die Elemente von Schwefelcyanallyl, $C_8H_5NS_2$, und schwefelsaurem Silberoxyd $2(AgO.SO_3)$ enthält, entwickelt bei gelindem Erwärmen Senföl, ebenso beim Kochen mit Wasser oder Chlorbarium. In Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt, zersetzt sich die Silberverbindung in Allylcyanür, Schwefelsilber, Schwefel und freie Schwefelsäure:

$$C_8H_5NAg_2S_4O_8 + 2HS = C_8H_5N + Ag_2S_2 + S_2 + 2(HO.SO_3).$$

Eine Auflösung von myronsaurem Kali giebt auf Zusatz von Barytwasser nach kurzer Zeit einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher die Hälfte vom Schwefelgehalt der Myronsäure enthält, ohne dass hierbei Senföl entsteht; dieses bleibt vielmehr mit dem Zucker in einer löslichen Verbindung.

Die drei in der Myronsäure enthaltenen Atomgruppen, $C_8H_5NS_2$, $C_{12}H_{12}O_{12}$ und $2HO.2SO_3$, lassen sich daher entweder alle drei von einander trennen, oder bei anderen Einwirkungen bleiben je zwei mit einander verbunden.

## Saponin.

691. Dieses zuerst in der Seifenwurzel *(Saponaria officinalis)* entdeckte Glucosid scheint ausserdem ein Bestandtheil vieler anderen Pflanzen zu sein; man hat es (oder wenigstens einen sehr ähnlichen Körper) in *Gypsophylla Struthium*, der Kornrade *(Lychnis Githago)*, ferner in *Lychnis flos cuculi* und *dioïca*, *Anagallis arvensis*, in der Polygalawurzel *(Polygala senega)*, in den Rosskastanien gefunden und hiernach mit verschiedenen Namen: Senegin, Githagin u. s. w., belegt.

Aus der Seifenwurzel gewinnt man es leicht durch Auskochen mit starkem Weingeist, wobei es sich beim Erkalten in farblosen, unkrystallinischen Massen abscheidet. Es schmeckt erst süsslich, dann zusammenziehend. In Wasser ist es sehr

leicht löslich; die Lösung schäumt beim Schütteln wie Seifenwasser. In Aether ist es unlöslich, in absolutem Alkohol wenig löslich.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure erleidet es beim Kochen eine Zersetzung, indem sich gallertartige, farblose Flocken abscheiden, während eine Zuckerart in Lösung bleibt. Dieselbe Spaltung scheint auch durch kochende Kalilauge bewirkt zu werden. Das hierbei sich abscheidende Product wurde als Aesculinsäure, Sapogenin, Chinovasäure oder Chinovin bezeichnet.

Die Zusammensetzung des Saponins wurde von verschiedenen Chemikern sehr abweichend gefunden.

692. Chinovin: $C_{60}H_{48}O_{16}$. Dieser in der *China nova* sowie in anderen Chinarinden vorkommende Stoff, der auch in *Esenbeckia febrifuga* gefunden wurde, scheint mit dem Spaltungsproduct des Saponins identisch zu sein. Zu seiner Darstellung zieht man die gepulverte Chinarinde einmal mit Wasser aus, kocht dann den Rückstand mit Kalkmilch und fällt aus der colirten Lösung das Chinovin mit Salzsäure. Durch wiederholtes Auflösen in Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure wird es gereinigt, zuletzt in kochendem Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt.

Es bildet gummiartige Stücke, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben lassen; es ist in Wasser unlöslich, von intensiv bitterem Geschmack, löslich in Alkohol und Aether. Das Chinovin spaltet sich beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure in Chinovasäure, $C_{48}H_{88}O_8$, und eine Zuckerart, welche Mannitan (670) zu sein scheint:

$$C_{60}H_{48}O_{16} + 2HO = C_{48}H_{88}O_8 + C_{12}H_{12}O_{10}.$$

Die Chinovasäure, $C_{48}H_{88}O_8 = 2HO \cdot C_{48}H_{86}O_6$, scheidet sich hierbei als weisses, glänzendes Krystallpulver ab; sie ist geschmacklos, in Wasser unlöslich und selbst in siedendem Weingeist schwer löslich. Ammoniak oder Alkalien lösen sie leicht auf; concentrirte Kalilauge giebt damit eine gallertartige, sehr bitter schmeckende Masse; die Lösung in Ammoniak giebt mit Silbersalzen einen voluminösen Niederschlag: $C_{48}H_{86}Ag_2O_8$.

### Glycyrrhizin: $C_{48}H_{36}O_{18}$ (?).

693. Dieser Körper findet sich in dem Süssholz (der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra*). Man kocht die Wurzel mit Wasser aus, fällt durch Zusatz von Bleiessig, zersetzt den Nie-

derschlag mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelblei getrennte Lösung ein. Das Glycyrrhizin ist ein hellgelbes, glänzendes, amorphes Pulver, das bei 200° zu einer dunkelbraunen Masse schmilzt und sich in höherer Temperatur zersetzt. In warmem Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich, etwas in Aether, schmeckt süss, hintennach kratzend. Seine Lösung giebt mit Chlorbarium Kupfervitriol und Bleiessig Niederschläge; es wird gleichfalls durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung gefällt. Es ist der geistigen Gährung nicht fähig und ohne Wirkung auf polarisirtes Licht.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in eine Zuckerart und einen harzartigen als Glycyrretin bezeichneten Körper. Letzteres ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist. Seine Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit bekannt.

### Apiïn: $C_{24}H_{14}O_{13}$.

694. Es kommt in der Petersilie (*Apium petroselinum*) vor. Man zieht die Pflanze mit kochendem Wasser aus, sammelt die beim Erkalten sich bildende grüne Gallerte und kocht sie mit Weingeist aus, wobei das Apiïn bei dem Erkalten gallertartig niederfällt und durch Behandlung mit Aether von Chlorophyll befreit wird.

Nach dem Trocknen ist das Apiïn ein zartes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser äusserst wenig, viel leichter in kochendem Wasser löslich ist und bei dem Erkalten als eine Gallerte sich ausscheidet. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul giebt es, selbst in verdünnter Lösung, eine blutrothe Färbung. Beim längeren Kochen mit Wasser verliert das Apiïn die Fähigkeit zu gelatiniren, und bei dem Erkalten scheidet sich ein flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{24}H_{16}O_{15}$ ab. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Apiïn bei längerem Kochen in einen in Flocken sich abscheidenden Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{10}O_9$ verwandelt, während in der Flüssigkeit eine Zuckerart gelöst bleibt.

## Gerbstoffe oder Gerbsäuren.

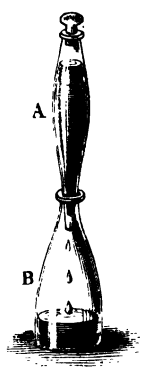
695. In den Pflanzen findet man, theils in den Blättern, der Rinde, den Früchten oder anderen Theilen, sogenannten **Gerbstoff**, der durch folgende Eigenschaften charakterisirt

ist. Er reagirt sauer, schmeckt zusammenziehend, giebt mit Eisenoxydsalzen eine schwarze oder grüne Färbung, wird durch Leimlösung gefällt und wird von der thierischen Haut aufgenommen, welche dadurch in Leder übergeht. Die genauere Untersuchung zeigte, dass es nicht einen einzigen Gerbstoff giebt, sondern dass viele Pflanzen ihnen eigenthümliche Gerbstoffe enthalten, die jedoch der Schwierigkeit ihrer Untersuchung wegen zum Theil noch sehr unvollständig charakterisirt sind. Von dem Galläpfel-Gerbstoff, der am genauesten bekannt ist, ist es erwiesen, dass er sich durch Säuren unter Bildung einer Zuckerart spaltet und mithin zu den Glucosiden gehört. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass die übrigen Gerbstoffe gleichfalls analoge Zuckerverbindungen sind. Wegen des sauren Charakters dieser Verbindungen bezeichnet man sie gewöhnlich als Gerbsäuren.

Galläpfel-Gerbsäure: $C_{54}H_{22}O_{34} = 3HO \cdot C_{54}H_{19}O_{31}$.

696. Diese Gerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln (bekanntlich Auswüchse aus den Zweigen von *Quercus infectoria*, verursacht durch das Eierlegen der Gallwespen). Dieselbe Säure findet sich auch im Sumach (*Rhus coriaria*), sowie in den chinesischen Galläpfeln. Man stellt sie am leichtesten aus den Galläpfeln dar, indem man diese gepulvert in einen Scheidetrichter *A* (Fig. 31) bringt, dessen Spitze durch Baumwolle lose verschlossen ist, und den man in eine Flasche *B* mit eingeriebenem Halse steckt. Man giesst auf die Galläpfel gewöhnlichen, Alkohol und Wasser enthaltenden, Aether, welcher allmälig durchsickert und sich in der Flasche *B* ansammelt. In dieser theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere dünnflüssige ist Aether, welcher wenig Gerbsäure, aber einige andere Stoffe gelöst enthält; die untere syrupdicke Schicht, von schwach brauner Farbe, ist eine concentrirte wässerige Lösung von ätherhaltiger Gerbsäure. Man verdunstet aus letzterer Schicht den Aether und trocknet die hinterbleibende Gerbsäure im leeren Raum über Schwefelsäure. Statt des wasserhaltigen Aethers kann man zum Ausziehen der Galläpfel auch eine

Fig. 31.



Mischung von Aether und Alkohol anwenden, durch dessen Verdunsten man die Gerbsäure, obgleich weniger rein, erhält.

Die Gerbsäure ist eine farblose, unkrystallinische, glänzende Masse, welche keinen Geruch, aber einen stark adstringirenden, nicht bitteren Geschmack besitzt. Gewöhnlich ist sie schwachgelb gefärbt, weil sie sich beim Abdampfen ihrer Lösung verändert. In Alkohol ist sie leicht löslich, weniger in wasserfreiem Aether. Auf Zusatz von wenig Wasser theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten; die obere ist Aether, welcher sehr wenig Gerbsäure enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Wasser und die untere syrupdicke Schicht ist hauptsächlich Gerbsäure, mit wenig Wasser und Aether. In reinem Wasser ist die Gerbsäure äusserst leicht löslich, wird aber durch Zusatz vieler Körper, welche die Löslichkeit der Gerbsäure vermindern, aus der concentrirten wässerigen Lösung gefällt; so durch viele Alkalisalze (z. B. Chlorkalium, Chlornatrium, essigsaures Kali, nicht durch Salpeter), durch Säuren (z. B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, nicht durch Essigsäure u. a.) und selbst durch Aether. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie einen schwarzblauen Niederschlag, $Fe_2O_3 . C_{54}H_{10}O_{31}$, weiss dagegen fällt sie Brechweinstein, fast alle Alkaloïde, Stärkmehl, Eiweiss und Leim.

Am vollständigsten wird die Gerbsäure aus ihrer wässerigen Lösung entfernt, wenn man ein Stück Haut oder Blase hineinlegt, welches die Gerbsäure vollständig aufnimmt.

Die Gerbsäure vereinigt sich mit den Basen in sehr wechselnden Verhältnissen zu theils löslichen, meistens aber unlöslichen Salzen, welche an der Luft sehr bald sich färben und zersetzen, besonders bei Ueberschuss von Basis. Durch Bleizucker kochend gefällt, erhält man einen gelblichen Niederschlag von der Zusammensetzung $3\,PbO . C_{54}H_{19}O_{31} + 6\,PbO$.

Die Gerbsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in Zucker und Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$:

$$C_{54}H_{22}O_{34} + 8\,HO = 3\,(C_{14}H_6O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Die vollständige Verwandlung erfolgt schwieriger als bei den meisten übrigen Glucosiden. Die hierdurch entstehende Zuckerart hat nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt beim raschen Erhitzen auf 100° und verliert hierbei das Krystallwasser. Beim längeren Erhitzen auf

100° giebt sie aber noch mehr Wasser ab. Sie wirkt rechtsdrehend und gleicht auch sonst dem Traubenzucker.

Dieselbe Veränderung erleidet die Gerbsäure auch beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung, wobei indessen der Zucker selbst eine weitere Zersetzung in Glucinsäure und Apoglucinsäure erleidet. In den Galläpfeln findet sich ein Ferment, welches dieselbe Zerlegung der Gerbsäure bewirkt, später aber eine Alkoholgährung des Zuckers veranlasst.

Die auf gewöhnliche Weise dargestellte Gerbsäure enthält noch genug von diesem Ferment beigemengt, um in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Veränderung zu erleiden; doch erfolgt sie weit rascher auf Zusatz von Galläpfelpulver. Wenn hierbei gleichzeitig die Luft Zutritt hat, so verwandelt sich ein Theil der Gallussäure in Ellagsäure, $C_{28} H_6 O_{16}$:

$$2 C_{14} H_6 O_{10} + 2 O = C_{28} H_6 O_{16} + 6 HO.$$

Beim Erhitzen auf 250° zersetzt sich die Gerbsäure in Pyrogallussäure ($C_{12} H_6 O_6$), Melangallussäure ($C_{12} H_4 O_4$) und Kohlensäure:

$$C_{54} H_{22} O_{34} = 3 C_{12} H_6 O_6 + C_{12} H_4 O_4 + 6 CO_2.$$

Durch dieses Verhalten lässt sich die Galläpfelgerbsäure von anderen Gerbsäuren unterscheiden.

697. Gallussäure: $C_{14} H_6 O_{10} + 2 HO$. Diese Säure lässt sich am leichtesten mittelst des Gährungsprocesses aus der Gerbsäure gewinnen, indem man angefeuchtete gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von 20 bis 30° bei Zutritt von Luft stehen lässt. Die Gallussäure ist aber auch schon fertig gebildet im Pflanzenreich enthalten, in sehr geringer Menge in den Galläpfeln, in grösserer aber in anderen Pflanzen, z. B. in den Blättern der Bärentraube, den Mangokörnern, Divi-Divi u. s. w. Man behandelt diese Stoffe mit kochendem Wasser, worauf beim Erkalten die Gallussäure auskrystallisirt, die man durch Kochen mit Thierkohle von Farbstoff befreit.

Sie scheint auch aus Dijodsalicylsäure (223), $C_{14} H_4 J_2 O_6$, beim Erwärmen mit kohlensaurem Kali zu entstehen, doch bilden sich hierbei zugleich andere Producte.

Die Gallussäure krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei 100° 2 Aeq. Wasser verlieren. Sie ist in 3 Thln. kochendem, aber erst in 100 Thln. kaltem Wasser löslich, löst sich leicht in Alkohol, sowie auch in Aether. Die Lösungen schmecken schwach säuerlich und zusammenziehend.

Sie fällt nicht die Leimlösung, giebt aber mit Eisenoxydsalzen eine tief blaue Färbung.

Mit den Basen bildet die Gallussäure sehr verschiedenartige Salze, in welchen 1, 2 oder 3 Aeq. Metalloxyde vorhanden sind. In einem basischen Bleisalz dagegen sind 4 Aeq. Bleioxyd enthalten. Bei überschüssiger Basis ziehen die Salze schnell aus der Luft Sauerstoff an und färben sich braun oder schwarz. Aus Gold- und Silberlösung fällt Gallussäure die Metalle regulinisch. Dies begründet die Anwendung der Gallussäure in der Photographie.

Beim Erhitzen von Gallussäure mit den Chloriden der Säureradicale treten letztere an die Stelle von 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff; mit Acetylchlorid erhält man z. B. eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_3(C_4H_3O_2)_3O_{10}$, welche in farblosen Nadeln krystallisirt.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gallussäure beim Erwärmen gelöst, und auf Zusatz von Wasser schlägt sich Rothgallussäure, $C_{14}H_4O_8$, in rothbraunen, krystallinischen Körnern nieder. Erhitzt man trockne Gallussäure im Oelbad auf 210 bis 215° in einem Strom von Kohlensäuregas, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und Pyrogallussäure (Brenzgallussäure), $C_{12}H_6O_6$, welche letztere in schneeweissen Krystallen sublimirt:

$$C_{14}H_6O_{10} = 2CO_2 + C_{12}H_6O_6.$$

Die Pyrogallussäure schmeckt bitter und röthet nicht Lackmus; sie schmilzt bei 115° und siedet bei 210°. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, leichter noch in Alkohol und in Aether. Mit Alkalien zusammengebracht, zieht sie mit grösster Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft an und färbt sich braun oder schwarz, weshalb man sie zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen anwendet. Sie reducirt die edlen Metalle leicht aus ihren Auflösungen und färbt Eisenoxydullösung schwarzblau. Sie wird wie die Gallussäure in der Photographie angewendet.

Die Pyrogallussäure bildet mit Antimonoxyd eine krystallinische Verbindung: $C_{12}H_5(SbO_2)O_6$, die in Wasser unlöslich ist.

Die Pyrogallussäure verwandelt sich beim Zusammenbringen mit Brom, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, in Tribrompyrogallussäure: $C_{12}H_3Br_3O_6$, welche mit 2 Aeq. Wasser grosse Krystalle bildet.

Wird die Gallussäure rasch auf 240 bis 250° erhitzt, so

entweichen gleichzeitig Wasser und Kohlensäure, und in der Retorte bleibt eine braune Masse zurück, welche man Melangallussäure (Gallhuminsäure), $C_{12} H_4 O_4$, genannt hat:

$$C_{14} H_6 O_{10} = C_{12} H_4 O_4 + 2 HO + 2 CO_2.$$

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löst sich aber in Alkalien auf.

698. Ellagsäure, $C_{28} H_6 O_{16} + 4 HO$. Lässt man einen Galläpfelauszug längere Zeit an der Luft stehen, so bildet sich neben Gallussäure Ellagsäure, die man durch Behandlung mit kochendem Wasser trennt, worin die Gallussäure sich löst, während die Ellagsäure ungelöst zurückbleibt. Man zieht letztere mit verdünnter Kalilauge aus und schlägt sie aus der Lösung mit Salzsäure nieder. Die Ellagsäure findet sich aber auch fertig gebildet in der Natur, nämlich in gewissen Bezoaren, den Darmconcretionen mancher pflanzenfressenden Thiere, besonders der wilden Ziege in Persien. Sie ist ein blassgelbes Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Sie reagirt sauer und löst sich in Alkalien, sowie auch in kohlensauren Alkalien auf. Die krystallisirte Säure enthält 4 Aeq. Krystallwasser, welche sie bei 100° verliert. Beim Erhitzen wird sie verkohlt.

### Moringerbsäure: $C_{18} H_8 O_{10}$ oder $C_{60} H_{28} O_{34}$.

699. Im Gelbholze (*Morus tinctoria*) ist eine eigenthümliche, gelbgefärbte Säure enthalten, die man nach dem Auskochen der inneren Theile des Holzes mit Wasser bei dem Erkalten der Lösung in Krystallen ausgeschieden erhält. Sie kommt in vielen Beziehungen mit den Gerbstoffen überein, obwohl es nicht erwiesen ist, dass sie gleichfalls zu den gepaarten Zuckerverbindungen gehört.

Die Moringerbsäure ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver von süsslich zusammenziehendem Geschmack; in Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich. Mit Eisenoxydullösung giebt sie einen grünschwarzen Niederschlag. Bei dem Erhitzen schmilzt sie, und liefert ein flüchtiges Product, Brenzcatechin (707) genannt.

Das Gelbholz enthält noch einen anderen Stoff, den man Morinsäure oder Morin, $C_{14} H_6 O_8$, genannt hat. Die Morinsäure erhält man, in Verbindung mit Kalk, aus dem Holz durch Ausziehen mit kochendem Wasser, Auflösen des beim

Erkalten niederfallenden Bodensatzes in kochendem Alkohol, und Fällen mit Wasser, wobei sich morinsaurer Kalk in schwefelgelben Krystallen abscheidet, den man durch Oxalsäure zersetzt. Die Morinsäure wird in Weingeist gelöst und durch Wasser gefällt. Sie ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Eisenoxydulsalze fällt sie olivengrün, die edlen Metalle reducirt sie aus ihren Salzen. Bei dem Erhitzen liefert sie Brenzcatechin.

### Wenig bekannte Gerbsäuren.

700. Wir erwähnen nur kurz eine Anzahl anderer der Galläpfel-Gerbsäure ähnlicher Stoffe, welche man aus verschiedenen Pflanzen dargestellt, aber noch nicht genauer untersucht hat. Die Formeln und Verwandlungen dieser Stoffe sind noch unbekannt.

701. Chinagerbsäure ist in den Chinarinden in Verbindung mit organischen Basen enthalten, und wird durch Auslaugen mit angesäuertem Wasser in Lösung erhalten, und durch Magnesia nebst den Basen gefällt. Der Niederschlag wird in Essigsäure gelöst, durch basisch essigsaures Bleioxyd die Gerbsäure gefällt, und daraus durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt sie als gummiartige, gelbliche Masse.

Sie fällt die Leimlösung und färbt Eisenoxydlösung grün.

702. Kaffeegerbsäure nennt man die in den Kaffeebohnen enthaltene Gerbsäure; dieselbe findet sich wahrscheinlich auch im Paraguay-Thee. Man zieht Kaffeebohnen mit Alkohol aus, setzt Wasser zu und fällt nach dem Kochen mit essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf die Gerbsäure als gelbliche, brüchige Masse beim Eindampfen der Lösung erhalten wird. Sie fällt nicht die Leimlösung und färbt Eisenoxydsalze grün. Die Lösung dieser Gerbsäure in Kalkwasser färbt sich an der Luft erst grün, dann blau, zuletzt braun, indem verschiedene Oxydationsproducte entstehen (Viridinsäure, Coerulinsäure, Kaffeehumin), die nicht genauer charakterisirt sind.

703. Kinogerbsäure und Catechugerbsäure hat man Gerbsäuren genannt, welche, aus Kino (der eingetrocknete Saft von *Pterocarpus erinaceus* oder von *Coccoloba uvifera*) oder Catechu (der eingedampfte Auszug des Holzes von *Mi-*

*mosa Catechu* und anderen Pflanzen) dargestellt, die Eigenschaft zeigen, Leimlösung zu fällen.

Diese beiden Gerbsäuren sind gummiartig, leicht veränderlich, aber noch sehr wenig bekannt; sie färben Eisenoxydsalze grün.

## Catechusäuren.

704. Die verschiedenen im Handel vorkommenden Catechusorten enthalten ausser Gerbsäuren, Farbstoff und anderen weniger bekannten Stoffen eine (oder mehrere) krystallinische Säure, die sich leicht in reinem Zustande darstellen lässt, und Catechusäure genannt wurde. Ihr homolog ist eine andere aus Piperinsäure, sowie auch aus Chinasäure dargestellte Säure, welche wir Protocatechusäure nennen wollen, da sie das erste Glied der homologen Reihe bildet. Diese Säuren zeigen nahe Beziehungen zur Gallussäure, der sie jedoch nicht homolog sind. Wir unterscheiden folgende:

Protocatechusäure . . . . . $C_{14} H_6 O_8$
Deuterocatechusäure . . . . . $C_{16} H_8 O_8$
Tritocatechusäure . . . . . $C_{18} H_{10} O_8$

705. Protocatechusäure (Carbohydrochinonsäure, Oxysalicylsäure): $2\,HO . C_{14} H_4 O_6$. Sie entsteht beim Schmelzen von Piperinsäure mit Kalihydrat, wobei sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas ausserdem Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure bilden:

$$C_{24} H_{10} O_8 + 16\,HO = C_{14} H_6 O_8 + C_4 H_4 O_4 + C_4 H_2 O_8 + C_2 O_4 + 14\,H.$$

Die Säure krystallisirt aus ihrer Lösung mit 2 Aeq. Krystallwasser entweder in garbenförmig gruppirten Nadeln oder in Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, reichlich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Sie verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich hierauf in Brenzcatechin und Kohlensäure:

$$C_{14} H_6 O_8 = C_{12} H_6 O_4 + C_2 O_4.$$

Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen, amorphen Niederschlag (basisches Salz $C_{14} H_4 Pb_2 O_8 + Pb\,O\,H\,O$), der in Essigsäure, sowie auch in Ammoniak löslich ist. Die Lösung in Essigsäure scheidet beim Verdunsten ein saures Bleisalz, $C_{14} H_5 Pb\,O_8$, in körnigen Krystallen ab.

Mit Eisenchlorid giebt die Säure eine dunkelgrüne Lösung (welche Eisenoxydul enthält), die mit Kali tiefroth sich färbt;

auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung erst violett, dann gelblich gefärbt; reine Eisenoxydullösung wird nicht gefärbt; mit Eisenoxydoxydul erhält man eine violett gefärbte Lösung. Essigsaures Kupferoxyd giebt beim Kochen oder Stehen ein rothes Pulver, das in Weinsäure mit blauer Farbe löslich, daher kein Kupferoxydul ist. Silbersalze werden auf Zusatz von Ammoniak sogleich reducirt.

Isomer ist die Morinsäure (699).

Dieselbe Zusammensetzung und sehr ähnliche Eigenschaften zeigt die Carbohydrochinonsäure, welche bei der Behandlung von Chinasäure mit Wasser und Brom entsteht. Aus der Monojodsalicylsäure, $C_{14}H_5JO_6$, erhält man beim Kochen mit Kali; aus der Hemipinsäure beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure ($C_{20}H_{10}O_{12} + 2HJ = C_{14}H_6O_8 + 2C_2H_3J + 2CO_2$) ebenfalls ähnliche Säuren von gleicher Zusammensetzung, von welcher es noch zweifelhaft ist, ob sie alle identisch sind. Die Carbohydrochinonsäure färbt Eisenoxydsalze grün, die beiden letzten Säuren aber blau. Bei der trocknen Destillation geben sie theils Pyrocatechin, theils Hydrochinon; es scheint aber wesentlich von den Umständen abzuhängen, ob ersteres oder letzteres Product hierbei entsteht.

706. Deuterocatechusäure (Catechusäure), $C_{16}H_8O_8$, und Tritocatechusäure, $C_{18}H_{10}O_8$, sind in verschiedenen Catechusorten enthalten und lassen sich, wenn sie gemengt vorkommen, nur schwierig von einander trennen, weil sie in ihren Eigenschaften einander sehr nahe stehen. Sie krystallisiren gleichfalls mit 2 Aeq. Wasser, sind in Wasser schwieriger löslich als die Protocatechusäure, mit der sie in den Reactionen die grösste Aehnlichkeit haben. Alle diese Säuren ziehen in alkalischer Lösung sehr leicht Sauerstoff an und färben sich gelb, braun, zuletzt schwarz. Bei dem Erhitzen liefern sie Pyrocatechin neben anderen Producten.

707. Pyrocatechin (Brenzcatechin, Brenzmorinsäure, Oxyphensäure): $C_{12}H_6O_4$. Diese schwach saure Substanz tritt bei der Zersetzung verschiedener Stoffe auf; man hat sie aus Moringerbsäure, Morinsäure, den Catechusäuren, Kino, Peucedanin und wie es scheint aus allen eisengrünenden Gerbsäuren durch trockne Destillation erhalten; sie findet sich in geringer Menge im rohen Holzessig.

Es ist mit Hydrochinon (272) isomer und steht zu Pyrogallussäure in derselben Beziehung wie die Protocatechusäure zur Gallussäure.

Man erhält es in farblosen Krystallen, die bei 111° schmelzen, schon bei gelindem Erwärmen sublimiren, aber erst bei etwa 240° sieden. Es ist leicht in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Die wässerige Lösung reducirt Gold- und Silbersalze und scheidet Kupferoxydul aus alkalischen Lösungen von Kupferoxyd ab. Eisenoxydsalze färbt sie tief grün. Mit Bleizucker giebt sie einen weissen Niederschlag, $C_{12}H_4Pb_2O_4$. Alkalische Lösungen derselben färben sich an der Luft erst grün, dann braun.

Ausser den im Vorhergehenden beschriebenen Glucosiden werden wir in dem Folgenden noch einige (Rubian oder Ruberythrinsäure, Indican) anführen, während wir viele andere unerwähnt lassen.

# VIII. Chromogene und Farbstoffe.

708. Viele ungefärbte organische Stoffe verwandeln sich durch Veränderung ihrer Zusammensetzung in gefärbte Stoffe, welche unter gewissen Umständen den Namen Farbstoffe erhalten. Dies geschieht entweder durch eine Gährung, wobei Zucker oder ähnliche Stoffe entstehen, oder durch Oxydation, oder endlich durch Aufnahme von Ammoniak und gleichzeitig stattfindende Oxydation. Diejenigen Stoffe, aus welchen durch solche Zersetzungen Farbstoffe entstehen, hat man Chromogene genannt. Von vielen Farbstoffen, welche in der Natur nicht fertig gebildet sind, sondern erst in Folge von Veränderungen entstehen, kennt man die Chromogene noch nicht genau; von anderen bekannten Chromogenen sind dagegen die Farbstoffe noch nicht genau untersucht worden. Die Farbstoffe, welche sowohl thierischen als pflanzlichen Ursprungs sein können, sind in ihren Eigenschaften ziemlich abweichend, so dass sie nicht sehr bestimmt charakterisirt werden können.

Sie sind fast alle schwach saurer Natur und vereinigen sich daher mit Metalloxyden. Insbesondere gross ist ihre Verwandtschaft zu Bleioxyd, Thonerde und Zinnoxyd, womit sie unlösliche Verbindungen bilden, welche gefärbt sind und unter dem Namen Lack in der Malerei angewendet werden. Poröse Kohle, namentlich die Thierkohle, entzieht die meisten Farbstoffe der alkoholischen oder wässerigen Lösung. Durch Behandlung mit Kalilauge wird der Farbstoff wieder unverändert aus der Kohle aufgelöst. In gleicher Weise nimmt die Pflanzen- oder Thierfaser viele Farbstoffe auf und bindet sie. Gegen viele oxydirend wirkende Stoffe verhalten sich die Farbstoffe auf gleiche

Weise; Chlor zerstört bei Gegenwart von Wasser die Farbstoffe schnell. In gleicher Weise verhält sich der Sauerstoff der Luft im Sonnenlicht. Man entfärbt (bleicht) daher die Pflanzenfaser entweder durch Chlor oder durch die Rasenbleiche. Schweflige Säure verbindet sich mit vielen Farbstoffen zu farblosen Verbindungen, in welchen der Farbstoff unzersetzt enthalten ist, so dass er auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder zum Vorschein kommt. In dieser Weise verhalten sich namentlich die rothen und blauen Farbstoffe der Blumenblätter. Andere Farbstoffe werden durch schweflige Säure auch gebleicht, aber ohne dass man durch Schwefelsäure wieder die ursprüngliche Färbung hervorbringen kann. Schüttelt man Lösungen von Farbstoffen mit schwefliger Säure und Luft, so wird zugleich mit der schwefligen Säure auch der Farbstoff oxydirt und zerstört.

In der Färberei beruht die Anwendung der Farbstoffe darauf, dass man dieselben auf der organischen Faser (Leinwand, Baumwolle, Seide, Wolle) in der Weise befestigen kann, dass sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich geworden sind; je unlöslicher der Farbstoff auf der Faser ist, desto ächter ist die Farbe. Oft genügt es, das gebleichte Zeug in eine Lösung des Farbstoffs zu bringen, um das Zeug zu färben, wobei durch die Verwandtschaft der Faser zum Farbstoff dieser der Lösung mehr oder weniger vollständig entzogen und fixirt wird; man nennt solche Farbstoffe substantive.

In anderen Fällen wird dagegen die Färbung der Faser durch einen dritten Stoff vermittelt, welcher im Allgemeinen den Namen Beize erhält. Als Beizmittel dienen hauptsächlich Salze von Thonerde, Eisenoxyd oder Kupferoxyd und Zinnchlorür. Alaun und Zinnsalz lassen die Färbung des Farbstoffs unverändert; durch Eisen- und Kupfersalze erhält man andere Farben. Das Beizmittel verbindet sich mechanisch oder chemisch mit der Faser, so dass man es durch Wasser nicht entfernen kann, ohne jedoch dabei die Form der Faser im geringsten zu verändern. Auch der Farbstoff hat seinerseits Verwandtschaft zu den Beizmitteln, und verbindet sich mit derselben zu unlöslichen Stoffen, so dass durch das Beizmittel der Farbstoff auf der Faser befestigt wird.

## Flechtenstoffe.

709. In den verschiedenen Flechten (*Lichenes*) findet sich eine Anzahl eigenthümlicher Stoffe von schwach saurer Natur,

welche bei der Behandlung mit Alkalien, ja selbst beim Kochen mit Alkohol oder Wasser eine Zersetzung erleiden, in welcher eine Säure (meistens Orsellinsäure), und neben dieser gewöhnlich indifferente Körper entstehen. Sie zeigen in dieser Beziehung einige Aehnlichkeit mit den Glucosiden. Die Orsellinsäure, $C_{16}H_8O_8$, zerfällt indessen leicht selbst wieder in Orcin, $C_{14}H_8O_4$, und Kohlensäure, nach der Gleichung:

$$C_{16}H_8O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2CO_2.$$

In dieser Weise liefern die meisten Flechtensäuren als letztes Product Orcin und nebenbei verschiedene andere Stoffe. Andere Flechtensäuren geben dagegen dem Orcin homologe Stoffe, z. B. Betaorcin, $C_{16}H_{10}O_4$.

### Alphaorsellsäure: $C_{32}H_{14}O_{14}$.

710. Diese Säure findet sich in einer südamerikanischen Flechtenart, welche mit *Roccella tinctoria* grosse Aehnlichkeit hat. Man kocht die Flechte mit Kalkmilch aus, scheidet durch Zusatz von Salzsäure die gelöste Flechtensäure ab und krystallisirt diese aus warmem Weingeist um. Die Anwendung von kochendem Weingeist hat man dabei zu vermeiden. Die Säure bildet farblose, sternförmig vereinigte Krystalle, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Chlorkalk färbt sich die Säure tief roth; mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie leicht lösliche, krystallisirbare Salze.

Orsellinsäure (Lecanorsäure): $HO \cdot C_{16}H_7O_7$ oder *) $C_{16}H_7\left.\begin{matrix}O_6\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Säure tritt als allgemeines Zersetzungsproduct der meisten Flechtensäuren auf.

Kocht man die neutralen Salze der Alphaorsellsäure längere Zeit mit Wasser, so entsteht Orsellinsäure, welche man durch Zusatz von Salzsäure ausfällen kann, $C_{32}H_{14}O_{14} + 2HO = 2(C_{16}H_8O_8)$. Die Säure krystallisirt in farblosen, sauer und bitter schmeckenden Prismen, ist in Wasser und Weingeist löslich und bildet mit Kalk und Baryt neutrale lösliche Salze; z. B. $BaO \cdot C_{16}H_7O_7$.

Kocht man die Alphaorsellsäure mit Alkohol, so entsteht

---

*) Die Radicale dieser Verbindungen sind noch gänzlich unbekannt. Wir schreiben daher die Formeln derselben nur nach der Analogie mit den genauer bekannten organischen Stoffen.

eine Aethylverbindung der Orsellinsäure, die bei dem Abdampfen der Flüssigkeit in nadelförmigen Krystallen zurückbleibt. Dieselbe ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Formel ist: $C_4 H_5 O . C_{16} H_7 O_7$ oder $\left.\begin{matrix} C_{16} H_7 O_6 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_2$. Man hat diese Verbindung, welche man aus den meisten Flechtensäuren erhält, früher auch Lecanoräther, Erythrinäther oder Pseudoerythrin genannt.

Die Orsellinsäure zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, leichter noch bei der trocknen Destillation, in Orcin und Kohlensäure. Mit Chlorkalk giebt sie vorübergehend eine violette Färbung. Durch Ammoniak wird sie bei Zutritt von Luft tief roth gefärbt.

Eine der Alphaorsellsäure sehr ähnliche Säure aus einer anderen Varietät von *Roccella tinctoria* hat man Betaorsellsäure genannt.

### Erythrinsäure: $C_{56} H_{30} O_{28}$.

711. Diese Säure wurde in einer Varietät von *Roccella tinctoria* (*fuciformis*) oder in *Roccella Montagnei* gefunden und daraus wie die vorhergehenden Säuren dargestellt. Sie krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich in 240 Thln. kochendem Wasser, sowie in Alkohol leicht auf. Durch Chlorkalk wird sie blutroth gefärbt; auch gegen Ammoniak bei Zutritt von Luft verhält sie sich wie die vorhergehenden Säuren.

Kocht man die Erythrinsäure längere Zeit mit Wasser, oder auch nur kurze Zeit mit Barythydrat, so zerfällt sie in Orsellinsäure und Pikroerythrin, welche beide aber bei fortgesetzter Behandlung weitere Verwandlungen erleiden. Beim Kochen mit Alkohol erhält man ebenso Pikroerythrin und Orsellin-Aethyläther.

Pikroerythrin, $C_{24} H_{16} O_{14}$. Es bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle von bitterem Geschmack, die sich gegen Chlorkalk und Ammoniak wie Erythrinsäure verhalten. Seine Entstehung aus letzterer Säure erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{56} H_{30} O_{28} + 2 HO = 2 C_{16} H_8 O_8 + C_{24} H_{16} O_{14}.$$

Das Pikroerythrin wird durch fortgesetztes Kochen mit Wasser, oder besser mit Baryt, in Kohlensäure, Orcin und Erythrit, $C_8 H_{10} O_8$, zerlegt:

$$C_{24} H_{16} O_{14} + 2 HO = C_8 H_{10} O_8 + C_{14} H_8 O_4 + 2 CO_2.$$

Der Erythrit (Erythromannit, Erythroglucin), $C_8H_{10}O_8$, bildet grosse, farblose, diamantglänzende Krystalle des rhombischen Systems von schwach-süssem Geschmack. Bei dem Erhitzen zersetzt er sich unter Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Zucker. In Wasser ist er leicht löslich, wenig in Alkohol, und wird weder durch Ammoniak noch durch Chlorkalk gefärbt.

Der Erythrit liefert, ähnlich wie der Mannit, bei dem Erwärmen mit Säuren neutrale und saure Verbindungen; mit Salpetersäure giebt er eine explosive Nitroverbindung, $C_8H_6(NO_4)_4O_8$. Bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure giebt er den dem Butyljodür isomeren Butylen-Jodwasserstoff, $C_8H_8 . HJ$, und Butylen, $C_8H_8$:

$$C_8H_{10}O_8 + 7HJ = C_8H_8 . HJ + 8HO + 6J.$$

Er lässt sich hiernach als vieratomiger Alkohol, $\left.\begin{matrix}C_8H_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$, betrachten.

Man hat ihn auch in der auf Bäumen wachsenden Alge, *Protococcus vulgaris*, gefunden und früher als *Phycit* bezeichnet. In seinem chemischen Verhalten gleicht er dem Mannit.

### Evernsäure: $C_{34}H_{16}O_{14}$.

712. Sie kommt in der *Evernia prunastri* vor, woraus sie durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure in kleinen gelben Krystallen erhalten wird. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Sie bildet mit Baryt ein in Weingeist leicht lösliches, krystallisirtes Salz, $BaO . C_{34}H_{15}O_{13}$.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder mit Barytwasser zerfällt die Evernsäure in Orsellinsäure (oder deren Zersetzungsproducte) und Everninsäure.

Die Everninsäure, $C_{18}H_{10}O_8$, bildet farblose, haarförmige Krystalle, die in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und weder durch Chlorkalk, noch durch Ammoniak und Luft roth werden. Die Entstehung der Everninsäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure}}$$

Kocht man Evernsäure längere Zeit mit starkem Alkohol, so entsteht Everninsäure-Aethyläther und Orsellinsäure-

Aethyläther, welcher letztere aber zum Theil wieder in Orcin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt.

Orcin: $C_{14}H_8O_4 + 2HO$.

713. Das Orcin ist das letzte Product, welches beim fortgesetztem Kochen aller vorher erwähnten Flechtensäuren mit Wasser entsteht. Es bildet sich nämlich durch Zerfallen der Orsellinsäure unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure:

$$C_{16}H_8O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2CO_2.$$

Dampft man die wässerige Lösung ein, so krystallisirt es in farblosen Prismen, die in Aether und Weingeist leicht löslich sind. Es schmeckt süss, schmilzt bei dem Erhitzen und sublimirt unzersetzt. Mit Brom behandelt, erhält man daraus Tribromorcin, $C_{14}H_5Br_3O_4$, in farblosen, seidenartigen Krystallen.

Durch Chlorkalk wird das Orcin roth gefärbt. Beim Erwärmen von Orcin mit concentrirter Schwefelsäure auf 80° entsteht Orcinschwefelsäure, $C_{14}H_8S_4O_{16}$, welche mit Bleioxyd ein lösliches Salz bildet.

Uebergiesst man Orcin mit Ammoniak und lässt die Mischung in einem offenen Gefässe an der Luft stehen, so erhält man eine dunkelroth gefärbte Lösung von Orceïn-Ammoniak, aus welcher durch Essigsäure das Orceïn, $C_{14}H_7NO_6$ als ein braunes Pulver gefällt wird. Es verbindet sich mit Ammoniak und mit den Alkalien zu violettrothen, löslichen Salzen, welche durch Blei- und Silbersalze gefällt werden. Schwefelwasserstoff zerstört die Farbe, ohne dass sich dabei Schwefel abscheidet. Durch Säuren kommt die ursprüngliche Färbung wieder zum Vorschein, während gleichzeitig Schwefelwasserstoff sich entwickelt. Die Entstehung des Orceïns geschieht unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 + 6O = C_{14}H_7NO_6 + 4HO.$$

## Orseille und Lackmus.

714. Unter dem Namen Orseille (*Archil*), Persio, kommen in dem Handel Farbmaterialien vor, die man aus allen den Flechten gewinnt, welche die vorhergehenden Säuren enthalten. Die gepulverten Flechten werden mit Harn oder Ammoniak vermischt an einem warmen Orte bei Zutritt der Luft

gähren gelassen, worauf nach fünf bis sechs Wochen sich Alles in eine purpurfarbige Masse verwandelt hat. Die Flechtensäuren zerfallen in Folge der Gährung, wobei Orcin frei wird, das mit dem aus Harnstoff entstehenden Ammoniak das Orceïn liefert. Die Orseille wird in der Färberei angewendet, liefert aber wenig beständige Farben.

Auch der Lackmus wird aus ähnlichen Flechten, namentlich aus *Lecanora tartarea*, gewonnen, wobei die gemahlenen Flechten, mit ammoniakalischen Flüssigkeiten der Verwesung ausgesetzt, später mit Alaun, Pottasche und Kalk vermischt, längere Zeit stehen gelassen werden, bis die höchste Färbung eingetreten ist, worauf man mit Kreide oder Sand die Masse zu Würfeln formt.

Der wesentlichste Farbstoff des Lackmus ist in freiem Zustande roth, in Verbindung mit Basen aber blau gefärbt, woraus sich die Anwendung des Lackmus als Reagens ergiebt. Durch die blaue Färbung mit Alkalien ist der Farbstoff des Lackmus wesentlich von dem der Orseille verschieden.

### Usninsäure: $C_{36} H_{18} O_{14}$.

715. Sie gehört zu den allgemeinsten Bestandtheilen der Flechten; denn man hat sie in allen Arten der Gattung *Usnea*, sowie in *Cladonia*, *Evernia*, *Parmelia* und vielen anderen Flechtengattungen gefunden, aus denen sie wie die vorher erwähnten Flechtensäuren dargestellt wird. Sie krystallisirt in strohgelben, glänzenden Blättern, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Bei dem Erhitzen schmilzt sie bei 200° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit den Alkalien und Erdalkalien bildet sie lösliche Salze, welche an der Luft sich roth färben; mit den Erden und schweren Metalloxyden bildet sie unlösliche Salze. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Bei der trocknen Destillation liefert die Usninsäure einen dem Orcin in manchen Stücken ähnlichen Körper, den man Betaorcin genannt hat.

Das Betaorcin, $C_{16} H_{10} O_4$, krystallisirt in quadratischen Säulen. Es ist farblos, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, von süssem Geschmack und neutraler Reaction. Beim Erhitzen sublimirt es vollständig. Chlorkalklösung, oder Ammoniak und Luft, färben es roth wie das Orcin.

### Vulpinsäure: $C_{38}H_{14}O_{10}$.

716. Diese in dem Wolfsmoose (*Cetraria vulpina*) in ansehnlicher Menge (12 Proc.) im freien Zustande enthaltene Säure lässt sich durch Behandeln desselben mit Chloroform direct ausziehen und krystallisirt beim Verdunsten in citrongelben, dicken Prismen. Auch durch lauwarme Kalkmilch kann man sie dem Moos leicht entziehen und durch Salzsäure ausfällen. Mit 1 Aeq. Base bildet sie neutrale, meist krystallinische Salze; die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich, gelb oder orange gefärbt, an der Luft unveränderlich; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt die Vulpinsäure und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; stärker erhitzt entwickelt sie unter Zersetzung gelbe Dämpfe.

Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sie sich in Alphatoluylsäure (200), Oxalsäure und Methylalkohol:

$$C_{38}H_{14}O_{10} + 8HO = 2C_{16}H_8O_4 + C_4H_2O_8 + C_2H_4O_2.$$

Verschieden hiervon ist die Zersetzung der Vulpinsäure mit verdünnter Kalilauge, wobei Oxatolylsäure, Kohlensäure und Methylalkohol auftreten:

$$C_{38}H_{14}O_{10} + 6HO = C_{32}H_{16}O_6 + 2C_2O_4 + C_2H_4O_2.$$

Die Oxatolylsäure, $C_{32}H_{16}O_6$, krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, und schmilzt bei 154°, in höherer Temperatur zersetzt sie sich. Sie ist in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit 1 Aeq. Metall bildet sie meist krystallinische Salze, von denen nur die Alkalisalze in Wasser löslich sind. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt sie in Oxalsäure und Toluol:

$$C_{32}H_{16}O_6 + 2HO = C_4H_2O_8 + 2C_{14}H_8.$$

Die Oxatolylsäure lässt sich daher als mit Toluol gepaarte Oxalsäure betrachten; ihre Constitution kann man durch das Schema $\left.\begin{matrix}H\\(C_{14}H_7)_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}C_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ausdrücken.

### Chrysophansäure: $C_{28}H_{20}O_8$ (?).

717. Diese Säure wurde sowohl in einer Flechte (*Parmelia parietina*) als auch in der Rhabarberwurzel und der Wurzel von *Rumex obtusifolius* gefunden. Aus der Flechte gewinnt

man sie wie die vorhergehenden Säuren, aus dem Rhabarber zieht man sie am besten mit Aether aus. Sie krystallisirt in goldgelben Nadeln, ist geschmack- und geruchlos, und sublimirt beim Erhitzen zum Theil unzersetzt. In Alkalien löst sie sich unter tiefrother Färbung auf. Die Salze der Säure werden beim Trocknen violett und schon durch Kohlensäure zersetzt. Durch Behandlung mit Salpetersäure verwandelt sich die Chrysophansäure in einen rothen, in Ammoniak mit tief violetter Farbe löslichen Körper.

## Farbstoffe des Krapps.

718. Die frische Wurzel der Krapppflanze (*Rubia tinctorum*) enthält einen eigenthümlichen Stoff, welcher durch Fermente in Zucker und Farbstoffe zerfällt. Bei dem Aufbewahren des Krapps geht diese Zersetzung zum Theil vor sich, so dass die Krappwurzel in dem Zustande, in welchem man sie in der Färberei anwendet, schon Farbstoffe fertig gebildet enthält. Den ursprünglichen Stoff des Krapps bezeichnet man entweder als Rubian oder als

### Ruberythrinsäure: $C_{32}H_{18}O_{18}$ (?).

719. Zur Darstellung derselben kocht man möglichst frische Krappwurzel mit Wasser aus, fällt durch Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Anzahl gelöster Stoffe aus (Alizarin, Purpurin, Citronsäure u. s. w.), filtrirt die Flüssigkeit ab, und versetzt sie mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd, wobei ruberythrinsaures Bleioxyd niederfällt, das man durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Schwefelblei zieht man durch Behandlung mit kochendem Weingeist die Ruberythrinsäure aus, welche bei dem Erkalten in seideglänzenden gelben Prismen krystallisirt. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether; durch basisch essigsaures Bleioxyd erhält man einen zinnoberrothen Niederschlag; in wässerigen Alkalien löst sich die Säure mit blutrother Farbe auf. Beim Kochen von Ruberythrinsäure mit verdünnter Salzsäure spaltet sich dieselbe in Alizarin und Zucker: $C_{32}H_{18}O_{18} = C_{20}H_6O_6 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Dieselbe Zersetzung tritt auch bei dem Erwärmen mit Alkalien, oder beim

Zusammenbringen mit einem in dem Krapp enthaltenen Ferment ein. Die Ruberythrinsäure gehört somit zu den Glucosiden.

### Alizarin: $C_{20} H_6 O_6 + 4 HO$.

720. Das Alizarin (Lizarinsäure) krystallisirt aus Alkohol oder Aether in bräunlich gelben Prismen, die bei 100° unter Verlust von 4 Aeq. Wasser roth werden, und hierauf ohne Veränderung in orangerothen Nadeln sublimiren. Es löst sich in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leichter mit gelber Färbung auf. In Alkalien löst es sich leicht. Die verdünnte Lösung erscheint in durchfallendem Lichte purpurn, in reflectirtem Lichte blauviolett gefärbt. In Alaunlösung ist das Alizarin unlöslich; Kalk- und Barythydrat fällen aus der alkoholischen Auflösung blaue Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutrother Färbung auf, und lässt es auf Zusatz von Wasser wieder unverändert fallen. Das Alizarin vereinigt sich in verschiedenen Verhältnissen mit den Metalloxyden; die blauen Niederschläge mit Kalk und Baryt enthalten auf 2 Aeq. Alizarin 3 oder 4 Aeq. Metalloxyd. Die Lösung des Alizarins in Alkalien giebt mit Alaunlösung einen schön rothen Niederschlag (Krapplack). Mit Thonerde gebeiztes Zeug wird durch Alizarin tief roth, mit Eisenoxyd gebeiztes dagegen violett gefärbt. Das schöne Türkischroth wird durch Alizarin auf der mit Oel und Alaun gebeizten Baumwolle hervorgebracht.

### Purpurin: $C_{18} H_6 O_6 + HO$.

721. In dem längere Zeit aufbewahrten Krapp ist neben Alizarin noch Purpurin in mehr oder weniger grosser Menge enthalten. Versetzt man den Krapp mit Hefe und lässt ihn längere Zeit bei Zutritt von Luft stehen, so erleidet er eine Gährung, in Folge welcher alles Alizarin verschwindet, während an dessen Stelle Purpurin auftritt. Das Purpurin krystallisirt in weichen orangefarbenen Nadeln, welche bei 100° unter Verlust von 1 Aeq. Wasser roth werden, und in höherer Temperatur hierauf unverändert sublimiren. Es löst sich in kaltem Wasser mit rother Farbe auf, leichter noch in warmem, sowie in Alkohol und in Aether. In Alkalien löst es sich mit johannisbeerrother Farbe auf und zeigt dabei nicht den blauen Schein

wie die Alizarinlösung; mit Kalk und Baryt giebt es purpurrothe Niederschläge, in kochender Alaunlösung ist es leicht mit rother Farbe löslich, und beim Erkalten scheidet sich nur ein Theil aus. Durch diese Eigenschaften sind Alizarin und Purpurin wesentlich unterschieden, dagegen ertheilen beide gebeiztem Zeug sehr ähnliche Farben. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern beide Oxalsäure und Phtalsäure ($C_{16}H_6O_8$) nach folgenden Gleichungen:

Alizarin: $C_{20}H_6O_6 + 8O = C_{16}H_6O_8 + 2C_2O_3$
Purpurin: $C_{18}H_6O_6 + 5O = C_{16}H_6O_8 + C_2O_3$

Die im Vorhergehenden erwähnte Chrysophansäure steht der Ruberythrinsäure sehr nahe; ein aus *Morinda citrifolia* dargestellter Stoff, Morindin genannt, ist vielleicht mit Ruberythrinsäure identisch, und das daraus durch Sublimation enthaltene Morindon scheint mit Alizarin identisch zu sein.

Die Anwendung des Krapps zum Färben gründet sich auf die oben erwähnten Thatsachen. Man wendet nie die frische Krappwurzel zum Färben an, sondern lässt diese erst zwei bis drei Jahre lang liegen, wobei eine langsame Gährung stattfindet, in Folge welcher die Ruberythrinsäure einem grossen Theile nach zerlegt und in Alizarin verwandelt wird, welches allein bei dem Färben wirksam ist. Schneller würde man denselben Zweck erreichen, wenn man durch Zusatz von Fermenten die Gährung des Krapps beschleunigen wollte. Durch Behandlung des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure wird alle Ruberythrinsäure in Alizarin verwandelt; der mit Schwefelsäure behandelte Krapp führt im Handel den Namen Garancine. Bei dem Färben mit Krapp wird das gebeizte Zeug (Wollenzeuge bedürfen eigentlich keiner Beize) langsam mit Wasser erwärmt, worin man die Krappwurzel vertheilt hat, und zuletzt bis zum Sieden erhitzt. Hierbei verwandelt sich durch die Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Ferments die noch vorhandene Ruberythrinsäure in Alizarin, welches letztere in der kochenden Flüssigkeit sich löst und von der gebeizten Faser aufgenommen wird.

## Weitere Farbstoffe.

### Hämatoxylin: $C_{32}H_{14}O_{12}$.

722. Der in dem Campechenholz (*Haematoxylon campechianum*) enthaltene krystallinische Stoff lässt sich durch Behandlung mit Wasser ausziehen und aus dem eingedampften Extract mittelst Aether in Lösung überführen, woraus endlich beim Verdunsten das Hämatoxylin in farblosen, rechtwinkeligen Säulen krystallisirt. Es vereinigt sich entweder mit 6 Aeq. Krystallwasser oder nur mit 2 Aeq. (in letzterem Fall krystallisirt es rhombisch). Es schmeckt süss, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Weingeist oder Aether. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Alkalische Kupferoxydlösung reducirt es. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, anfänglich ohne Zersetzung. In Alkalien löst sich das Hämatoxylin auf, doch erleidet es bei Zutritt von Luft sehr rasch eine Oxydation, wodurch es in einen Farbstoff Hämateïn übergeht.

Das Hämateïn, $C_{32}H_{12}O_{12}$ oder $C_{32}H_{10}O_{10} + 2HO$, erhält man am leichtesten, wenn man die Lösung von Hämatoxylin in Ammoniak längere Zeit der Luft aussetzt, wobei sie sich dunkelroth färbt und auf Zusatz von Essigsäure das gelöste Hämateïn als eine rothbraune Masse abscheidet, die beim Trocknen dunkelgrün metallisch glänzend, in dünnen Schichten roth durchscheinend wird; es ist in Weingeist, Aether und auch in Wasser löslich. Das Hämateïn-Ammoniak, $C_{32}H_{12}O_{12} + 2NH_3$, bildet violett gefärbte mikroskopische Krystalle, die in Wasser unter Purpurfärbung löslich sind. Mit verschiedenen Metallsalzen giebt diese Lösung blaue oder violette Niederschläge. In ähnlicher Weise verhält sich der in dem Fernambuk und dem Brasilienholz enthaltene Farbstoff.

### Gentianin: $C_{14}H_5O_5$ oder $C_{28}H_{10}O_{10}$.

723. Aus der Wurzel von *Gentiana lutea* wird durch Aether ein Farbstoff ausgezogen, den man von anderen beigemengten Stoffen durch Abwaschen mit kaltem Alkohol befreit. Er krystallisirt in feinen gelben Nadeln, ist in Wasser kaum löslich, sehr leicht aber in kochendem Weingeist, sowie auch in Alkalien, mit denen er krystallisirbare Verbindungen bildet, die auf 1 Aeq. Basis 2, 3 oder 6 Aeq. Gentianin (nach obiger Formel)

enthalten. Mit Baryt und Bleioxyd bildet es gelbe, unlösliche Niederschläge. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Gentianin ohne Veränderung auf, von concentrirter Salpetersäure wird es in Nitrogentianin, $C_{14} H_4 X O_5 + HO$, verwandelt, das durch Alkalien kirschroth gefärbt wird.

Santalin (Santalsäure): $C_{80} H_{14} O_{10}$.

724. Es ist in dem Sandelholz *(Pterocarpus santalinus)* enthalten und wird durch Ausziehen mit Weingeist, Fällen mit Bleizucker und Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelsäure und Alkohol, beim Eindampfen in schönen rothen mikroskopischen Krystallen erhalten, die in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether und concentrirter Schwefelsäure löslich sind. Die Verbindungen mit Alkalien lösen sich in Wasser mit violetter Farbe auf, und geben mit Chlorbarium einen violetten Niederschlag, $BaO . C_{36} H_{13} O_9$. Eine alkoholische Lösung von Santalin giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag von Santalin-Bleioxyd:

$$PbO . C_{30} H_{13} O_9 + PbO . HO.$$

Euxanthin: $C_{48} H_{18} O_{22}$.

725. Das aus Indien und China kommende gelbe Farbmaterial, *Purrée* genannt, dessen Gewinnung nicht mit Sicherheit bekannt ist, enthält wesentlich Euxanthin in Verbindung mit Magnesia, woraus man durch Zerlegen mit Chlorwasserstoffsäure und Behandlung mit Alkohol das Euxanthin in seideglänzenden gelblichen Nadeln erhält, die in Weingeist, Wasser und Aether in der Wärme leicht löslich sind. Es verbindet sich mit den Alkalien zu in Wasser leicht mit gelber Farbe löslichen Salzen, die mit fast allen Metallsalzen gelbe, gallertartige Niederschläge geben. Das Euxanthin ist wahrscheinlich ein Glucosid. Bei der trocknen Destillation erhält man daraus das Euxanthon als ein krystallinisches Sublimat, neben Kohlensäure und Wasser. Mit Salpetersäure behandelt liefert das Euxanthin eine Reihe von Nitroverbindungen, deren letzte die Styphninsäure ist.

Styphninsäure (Oxypikrinsäure): $2HO . C_{12} HX_3 O_2$. Dieselbe Säure entsteht ausserdem bei dem Kochen vieler Gummiharze und anderer Farbstoffe mit Salpetersäure, z. B. Fernambukextract, Ammoniakharz, Moringerbsäure und Santalin. Die

Säure krystallisirt in blassgelben sechsseitigen Säulen, die beim Erhitzen schmelzen und zum Theil unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen aber wie Schiesspulver abbrennen. In Wasser löst sie sich in der Kälte nur schwer, in Weingeist und Aether aber leicht. Sie verbindet sich mit den Basen und bildet mit 1 Aeq. Basis saure, mit 2 Aeq. Basis neutrale Salze, die meistens gelb gefärbt sind und beim Erhitzen heftig verpuffen.

Die Styphninsäure lässt sich als die Nitroverbindung einer noch unbekannten Säure, $2\,HO\,.\,C_{12}\,H_4\,O_2$, ansehen (vielleicht Brenzcatechin). Sie gleicht der Pikrinsäure (214) sehr, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, dass sie, mit Eisenvitriol und Baryt behandelt, grün wird, während die Pikrinsäure dabei sich blutroth färbt.

### Carthamin: $C_{14}\,H_8\,O_7$ oder $C_{28}\,H_{16}\,O_{14}$.

726. Die Blüthen von *Carthamus tinctorius* (Safflor) enthalten einen rothen und einen gelben Farbstoff. Letzterer lässt sich durch reines Wasser ausziehen, worauf man mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron den rothen Farbstoff, Carthamin genannt, in Lösung überführt und durch Essigsäure niederschlägt. Legt man dabei reine Baumwolle in die Lösung, so schlägt sich sämmtlicher Farbstoff darauf nieder und kann durch Alkohol dieser wieder entzogen werden. Das Carthamin ist in trocknem Zustande eine metallisch grünglänzend krystallinische Masse, die als Pulver oder in ihren Lösungen schön roth gefärbt ist. Es wird namentlich in alkalischen Lösungen sehr leicht durch Sauerstoff verändert; es dient besonders zum Rothfärben der Seide, welche Farbe aber sehr unbeständig ist, sowie als rothe Schminke. Der gelbe Farbstoff des Safflors wird an der Luft äusserst rasch gebräunt, doch kennt man ihn nicht genauer.

### Carminsäure: $C_{28}\,H_{14}\,O_{16}$.

727. In der Cochenille (das Weibchen des auf verschiedenen Cactusarten nistenden Insects *Coccus cacti*) ist ein rother Farbstoff enthalten, den man durch Auskochen mit Wasser, Fällen mit einfach-essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff als eine purpurne, in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss lösliche Masse erhält. In Aether ist er

nur wenig löslich. Bei dem Erhitzen auf 136° zersetzt er sich. Er besitzt schwach saure Eigenschaften und wurde daher Carminsäure genannt. Alkalien fällen die Lösung nicht, alkalische Erdarten, Blei-, Kupfer-, Zink- und Silberlösungen geben purpurrothe Niederschläge. Mit Alaun entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein carminrother Lack. Die Kupferoxydverbindung besitzt die Formel $CuO \cdot C_{28} H_{14} O_{16}$.

Durch Kochen mit Salpetersäure erhält man daraus die Nitrococcussäure, $2HO \cdot C_{16} H_8 X_4 O_4$, die in gelben rhombischen Tafeln krystallisirt, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Sie bildet mit 2 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind und beim Erhitzen detoniren.

Die Cochenille, aus welcher man den Carmin erhält, dient zum Färben von Seide und Wolle. In Ammoniak gelöst, giebt sie schöne rothe Tinte. Aehnliche, doch nicht in allen Beziehungen identische Farbstoffe kommen in anderen Coccusarten vor, z. B. in dem auf gewissen Eichen vorkommenden *Coccus ilicis*, und in dem *Coccus lacca*.

Die rothen, gelben und blauen Farbstoffe der Blumen sind noch wenig bekannt. Durch starken Weingeist kann man sie meistens in Lösung erhalten, doch erleiden sie beim Eindampfen gewöhnlich eine Veränderung; am beständigsten sind die gelben Farben.

---

## Indigo.

728. Dieses werthvolle Farbmaterial wird aus verschiedenen Arten der Gattung *Indigofera* in warmen Ländern, z. B. Ostindien, Südamerika, Aegypten, bereitet. Der darin enthaltene blaue Farbstoff, Indigblau genannt, lässt sich auch aus anderen Pflanzen, z. B. Waid (*Isatis tinctoria*), *Polygonum tinctorium*, *Nerium* u. a. m. gewinnen. In allen diesen Pflanzen ist das Indigblau nicht fertig gebildet enthalten, sondern es entsteht erst in Folge einer Zersetzung, welche noch unvollständig bekannt ist. Aus dem Waid hat man das Chromogen dargestellt und als Indican beschrieben.

Indican: $C_{52} H_{31} NO_{34}$. Man zieht getrockneten Waid mit kaltem Alkohol aus, engt die Lösung bei gewöhnlicher

Temperatur ein, schüttelt sie mit frisch gefälltem Kupferoxyd, leitet in die filtrirte Lösung Schwefelwasserstoffgas, filtrirt abermals und verdunstet ohne zu erwärmen. Der Rückstand wird mit kaltem Alkohol behandelt, die Lösung mit Aether vermischt, von dem Niederschlag abfiltrirt und verdunstet, wobei das Indican möglichst rein zurückbleibt. Es bildet einen hellbraunen Syrup, schmeckt bitter und ekelhaft, löst sich in Wasser und Alkohol leicht. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak vermehrt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich das Indican in Indigblau, welches sich abscheidet, und eine sogenannte Zuckerart, die gelöst bleibt, und nach Entfernung der Schwefelsäure als brauner Syrup hinterbleibt. Man hat sie Indiglucin genannt. Es schmeckt schwach süss, verbrennt beim Erhitzen mit dem Geruch des Zuckers, reducirt alkalische Kupferoxydlösung, erleidet aber auf Zusatz von Hefe nicht die Alkoholgährung. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{12}H_{10}O_{12}$, wonach die Spaltung des Indicans der Gleichung:

$$C_{52}H_{31}NO_{34} + 4HO = C_{16}H_5NO_2 + 3C_{12}H_{10}O_{12}$$

entspricht. Gleichzeitig entstehen aber noch mehrere andere, unvollständig charakterisirte secundäre Producte.

Dieselbe Spaltung lässt sich auch durch Fermente herbeiführen.

Zur Gewinnung des Indigs im Grossen bringt man die abgeschnittenen Stengel und Blätter der Indigpflanze in einen grossen Behälter, übergiesst sie mit Wasser und lässt sie so einige Zeit stehen, worauf bald eine Gährung eintritt, nach deren Beendigung man die Flüssigkeit in flache Gefässe ablässt und durch Schlagen mit hölzernen Schaufeln sie mit Luft möglichst in Berührung bringt. Erst hierbei bildet sich das Indigblau, welches sich als ein Niederschlag aus der Flüssigkeit absetzt und gesammelt, gewaschen oder auch mit Wasser ausgekocht wird. Der so im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, von welchen nur das Indigblau als werthvoll betrachtet wird, während alle anderen Stoffe als Verunreinigung angesehen werden.

Kocht man den Indig mit verdünnter Essigsäure aus, so löst sich der Indigleim auf und hinterbleibt bei dem Verdunsten als eine gelbe firnissartige Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist.

Der mit Essigsäure ausgewaschene Indigo giebt an Kalilauge einen anderen Stoff ab, den man Indigbraun nennt. Durch Zusatz von Schwefelsäure fällt das in dem Kali gelöste Indigbraun als eine voluminöse braune Masse nieder, die saure Eigenschaften besitzt.

Der mit Säure und Alkali behandelte Indigo giebt an kochenden Alkohol einen rothen Farbstoff, Indigroth, ab. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt es als ein rothbraunes Pulver, das in Alkohol und in Aether mit tiefdunkelrother Farbe auflöslich ist. Beim Erhitzen sublimirt dasselbe zum Theil unzersetzt, theils liefert es farblose Krystalle.

### Indigblau: $C_{16}H_5NO_2$.

729. Die Hauptmasse des Indigos bleibt nach der oben beschriebenen Behandlung zurück, und besteht wesentlich aus Indigblau, das man auf zwei Wegen rein erhalten kann.

Erhitzt man zerstossenen Indigo in einer flachen Porzellanschale vorsichtig, so bildet sich auf der Oberfläche der Stücke ein Netzwerk von Krystallen, welche aus reinem Indigblau bestehen. Es ist indessen schwierig, grössere Massen von Indigblau auf diese Weise darzustellen, da bei der Sublimation stets ein Theil desselben zerstört wird. Auf nassem Wege erhält man das Indigblau, wenn man gepulverten Indigo mit Traubenzucker, Weingeist und concentrirter Natronlauge in einer verschliessbaren Flasche zusammenbringt und einige Zeit stehen lässt. In diesem Falle entzieht der Traubenzucker dem Indigblau Sauerstoff, wodurch dieses in Indigweiss (731) übergeht, das in dem Alkali sich mit gelber Farbe löst. Giesst man die Flüssigkeit klar ab und lässt sie an der Luft stehen, so nimmt das Indigweiss wieder Sauerstoff auf und verwandelt sich in Indigblau, welches sich allmälig und daher in krystallinischem Zustande abscheidet.

In amorphem Zustande erhält man das Indigblau, wenn man gewöhnlichen Indigo mit Kalk und einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei abgehaltener Luft einige Zeit stehen lässt, wobei das Eisenoxydul das Indigblau in Indigweiss verwandelt, welch' letzteres in Kalkwasser löslich ist. Die klare gelbe Flüssigkeit giesst man in verdünnte Salzsäure; das Indigweiss zieht rasch aus der Luft Sauerstoff an und schlägt sich als Indigblau nieder.

Das Indigblau bildet nach der Sublimation purpurfarbige Krystallblätter; das auf nassem Wege dargestellte besitzt eine blaue Farbe mit einem Stich ins Purpurrothe, und wird beim Reiben fast metallisch kupferglänzend; als feines Pulver erscheint es rein blau. Es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, in verdünnten Säuren und Alkalien.

Concentrirte Schwefelsäure, besonders aber rauchende, löst das Indigblau leicht und ohne Gasentwickelung auf. Es entstehen hierbei mehrere gepaarte Schwefelsäuren, welche für die Indigfärberei sehr wichtig sind.

### Indigo-Schwefelsäuren.

730. Phönizin-Schwefelsäure (Purpurschwefelsäure): $HO . C_{32} H_9 N_2 O_3 . 2SO_3$. Schüttelt man gepulvertes Indigblau mit concentrirter Schwefelsäure und verdünnt nach einigen Stunden die Säure mit viel Wasser, so bleibt ein blaues Pulver ungelöst, welches auf dem Filter gesammelt und durch Waschen von unverbundener Schwefelsäure befreit werden kann; in reinem Wasser löst es sich aber auf und hinterbleibt bei dem Verdunsten als eine blaue Masse.

Die so dargestellte Phönizin-Schwefelsäure ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in verdünnten Säuren. Sie bildet mit 1 Aeq. Basis schwer lösliche oder unlösliche Salze.

Das phönizin-schwefelsaure Kali, $KO . C_{32} H_9 N_2 O_3 . 2SO_3 + 2HO$, fällt auf Zusatz von essigsaurem Kali zu der Lösung von Phönizinschwefelsäure in purpurfarbigen Flocken nieder, die 100 Thle. Wasser zur Lösung bedürfen.

Indigblau-Schwefelsäure: $HO . C_{16} H_4 NO . 2SO_3$. Versetzt man Indigblau mit concentrirter Schwefelsäure, und verdünnt dann mit Wasser, so bleibt die Phönizin-Schwefelsäure ungelöst, während die gleichzeitig entstandene Indigblau-Schwefelsäure sich löst und der Lösung durch hineingelegte Wolle oder Flanell entzogen werden kann, wobei die freie Schwefelsäure in dem Wasser gelöst bleibt. Durch verdünntes Ammoniak kann man der blaugefärbten Wolle die Säure entziehen und durch Zusatz von Bleizucker indigblauschwefelsaures Bleioxyd niederschlagen, welches in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, eine farblose Lösung liefert, die an der Luft blau wird. Beim Verdunsten der blauen Lösung hinterbleibt die Indigblau-Schwefelsäure als eine blaue, amorphe Masse,

die in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Durch Eisen, Zink, Schwefelwasserstoff und ähnliche Reductionsmittel wird sie wie das Indigblau selbst entfärbt, an der Luft aber, durch Aufnahme von Sauerstoff, wieder blau. Durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie in Isatinschwefelsäure (734) verwandelt.

Die indigblau-schwefelsauren Salze lassen sich leicht durch Sättigen der Säure mit den Basen darstellen. Das indigblauschwefelsaure Kali, $KO . C_{16}H_4NO . 2SO_3$, wird im Grossen durch Auflösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von kohlensaurem Kali als ein blauer Niederschlag erhalten, der mit wenig Wasser abgewaschen und durch Auspressen von der anhängenden Salzlösung möglichst befreit wird. Es führt den Namen Indigcarmin. In Wasser ist es löslich, unlöslich in Salzlösungen und Alkohol. Fein vertheilt, oder in Lösung, erscheint es blau, nach dem Trocknen kupferglänzend.

Wendet man zu dem Auflösen des Indigos rauchende Schwefelsäure an, so bildet sich gleichzeitig Indigblau-Unterschwefelsäure, welche mit der vorhergehenden Säure gemengt, von Wolle aufgenommen und durch Ammoniak dieser wieder entzogen wird. Durch Behandlung des eingetrockneten Ammoniaksalzes mit Alkohol löst sich das indigblau-unterschwefelsaure Ammoniak auf, während das indigblau-schwefelsaure Ammoniak zurückbleibt. Beide Säuren gleichen einander, sowohl für sich als auch in ihren Salzen, sehr. Die Zusammensetzung dieser Säure ist unbekannt.

### Indigweiss: $C_{16}H_6NO_2$ oder $C_{32}H_{12}N_2O_4$.

731. Dasselbe bildet sich immer, wenn Indigblau mit reducirend wirkenden Stoffen in alkalischen Flüssigkeiten zusammenkommt. Man gewinnt es aus der gelben Flüssigkeit, die man durch Stehenlassen von Indigo mit Kalk und Eisenvitriol erhält, indem man sie mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Gefässe überführt und mit kochender, verdünnter Salzsäure versetzt. Das in dem Kalkwasser gelöst gewesene Indigweiss wird durch die Salzsäure in weisslichen Flocken gefällt, die allmälig zu schimmernden Krystallschuppen werden. Das Indigweiss muss bei abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser ausgewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet werden. Es ist geruch- und geschmacklos, ohne Reac-

tion auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser, mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Aether, sowie in Alkalien und Erdalkalien. Aus diesen Lösungen schlägt sich bei Zutritt von Sauerstoff Indigblau nieder. Der Uebergang des Indigblaues in Indigweiss erfolgt unter Austritt von Sauerstoff und gleichzeitiger Aufnahme von Wasser:

$$2\,C_{16}H_5NO_2 - O_2 + 2HO = C_{32}H_{12}N_2O_4.$$

Die Anwendung des Indigos zum Blaufärben geschieht in verschiedener Weise. Man führt den Indigo entweder durch (rauchende) Schwefelsäure in Lösung über, verdünnt mit Wasser und lässt die gebildete Indigo-Schwefelsäure von der Wolle absorbiren, wodurch das sogenannte Sächsischblau entsteht; oder man reducirt das Indigblau in alkalischen Flüssigkeiten durch Eisenvitriol, Auripigment oder endlich durch Zusammenbringen mit faulenden Substanzen, wozu man zum Theil Harn, theils Waid und Kalk oder Alkalien anwendet (Indigküpen). Das hierbei entstehende, in Alkalien gelöste Indigweiss wird von hineingetauchtem Zeug mechanisch aufgesaugt, und beim Zusammenkommen mit Luft schlägt sich das Indigblau auf und in der Faser nieder.

### Isatin: $C_{16}H_5NO_4$.

732. Durch verschiedene Oxydationsmittel, besonders durch Salpetersäure oder Chromsäure, wird das Indigblau unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Isatin verwandelt, welches bei dem Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt. Es bildet durchsichtige, rothbraune Prismen, die ein orangerothes Pulver geben. Bei dem Erhitzen schmilzt es, sublimirt zum Theil unzersetzt, doch wird ein Theil dabei zerstört, so dass Kohle hinterbleibt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in kochendem Wasser und Aether, besonders reichlich aber in kochendem Alkohol. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird es in Nitrosalicylsäure (Anilsäure), zuletzt in Pikrinsäure verwandelt.

In Kalilauge löst sich das Isatin mit violetter Farbe auf, und auf Zusatz von Silberoxydlösung scheidet sich Isatin-Silber, $C_{16}H_4AgNO_4$, in carminrothen Krystallen ab. Kocht man die Lösung des Isatins in Kali, so geht die violette Farbe in Gelb über, indem sich Isatinsäure, $HO.C_{16}H_6NO_5$, bildet, die mit dem Kali sich vereinigt. Die Isatinsäure lässt sich durch Bleilösung fällen und durch Zerlegung des Bleisalzes

durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Vacuum als ein weisses flockiges Pulver erhalten. Beim Erwärmen zerlegt sich die Isatinsäure sehr schnell in Isatin und Wasser:

$$C_{16}H_7NO_6 = C_{16}H_5NO_4 + 2HO.$$

Durch Behandlung mit Chlor wird das Isatin in Chlorisatin, $C_{16}H_4ClNO_4$, verwandelt, welches dem Isatin sehr ähnlich ist und sich namentlich gegen Kali in gleicher Weise verhält.

Das Chlorisatin entsteht auch bei der Behandlung von Indigo mit wässerigem Chlor, in diesem Falle aber zugleich mit Bichlorisatin, $C_{16}H_3Cl_2NO_4$, das aus Alkohol in morgenrothen Nadeln krystallisirt und in seinem Verhalten gegen Reagentien sich wie Isatin oder Chlorisatin verhält. In Kali löst es sich zuerst mit rother Farbe auf, die aber bei dem Erwärmen verschwindet, indem das Bichlorisatin unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser sich in Bichlorisatinsäure, $HO.C_{16}H_4Cl_2NO_5$, verwandelt. Diese Säure besitzt etwas grössere Beständigkeit als die Isatinsäure, so dass man sie aus dem Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure abscheiden und als ein gelbes Pulver erhalten kann. Schon bei 66° zerfällt sie indessen in Bichlorisatin und Wasser.

In gleicher Weise wie das Chlor verhält sich das Brom gegen Isatin; man kennt ein Bromisatin und ein Bibromisatin. Jedes von diesen wird durch Kali in eine Säure verwandelt, die der Isatinsäure entspricht.

733. Durch Schwefelammonium oder auch durch Zink und verdünnte Schwefelsäure wird das Isatin in Isatyd, $C_{16}H_6NO_4$, verwandelt, welches zu Isatin in demselben Verhältniss steht wie das Indigweiss zu Indigblau:

$$C_{16}H_5NO_4 + HS = C_{16}H_6NO_4 + S.$$

Das Isatyd schlägt sich als ein schmutzig weisses, krystallinisches Pulver nieder. Es ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem Alkohol und in Aether.

Chlorisatin und Bromisatin liefern ebenso entsprechend Chlorisatyd, $C_{16}H_5ClNO_4$, und Bromisatyd, $C_{16}H_5BrNO_4$.

Behandelt man das Isatin in kochender alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich Schwefel ab und die Flüssigkeit enthält Sulfésatyd, $C_{16}H_6NO_2S_2$, gelöst, welches sich auf Zusatz von Wasser als ein gelblich graues Pulver abscheidet. Vermuthlich entsteht hierbei zuerst durch Aufnahme von Wasserstoff Isatyd, in welchem hierauf 2 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden:

$$C_{16}H_5NO_4 + 3HS = C_{16}H_6NO_2S_2 + 2HO + S.$$

Behandelt man das Sulfésatyd mit Kali, so verwandelt es sich in Indin, $C_{32}H_{10}N_2O_4$, welches auf Zusatz von Alkohol als ein schön dunkelrothes Pulver ungelöst zurückbleibt und in Wasser ganz unlöslich ist. Es ist dem Indigblau isomer:

$$2(C_{16}H_6NO_2S_2) + 2KO = C_{32}H_{10}N_2O_4 + 2HO + 2KS_2.$$

Das Isatin, sowie in gleicher Weise die daraus durch Substitution abgeleiteten Verbindungen vereinigen sich mit zweifach-schwefligsauren Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen.

Das isatin-schwefligsaure Kali, $KO \cdot C_{16}H_5NO_4 \cdot 2SO_2$, wird leicht durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Isatin in Kali erhalten. Es krystallisirt in schwach gelb gefärbten Blättchen. Durch Salzsäure wird nach kurzer Zeit Isatin daraus abgeschieden.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Isatin unter Entwickelung von Wasserstoff Anilin:

$$C_{16}H_5NO_4 + 4(KO \cdot HO) = C_{12}H_7N + 4(KO \cdot CO_2) + 2H.$$

Chlorisatin und Bichlorisatin geben ebenso Chloranilin und Bichloranilin.

Das Isatin liefert beim Kochen mit wässerigem Ammoniak neutrale und saure Amidverbindungen, die wir nicht näher beschreiben.

Isatinschwefelsäure (einbasische): $HO \cdot C_{16}H_4NO_3 \cdot 2SO_3$.

734. Sie wurde nicht aus Isatin und Schwefelsäure, sondern durch Oxydation der Indigblauschwefelsäure (730) erhalten. Man behandelt Indigcarmin mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure bis zur Entfärbung und fügt salpetersaures Kali zu, worauf beim Stehen isatinschwefelsaures Kali, $KO \cdot C_{16}H_4NO_3 \cdot 2SO_3 + 2$ aq. auskrystallisirt. Es bildet kleine goldgelbe Nadeln, die in 20 Thln. kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser löslich sind; in Weingeist ist es unlöslich. Vermischt man die concentrirte Lösung dieses Salzes mit Chlorbarium, so scheidet sich der isatinschwefelsaure Baryt, $BaO \cdot C_{16}H_4NO_3 \cdot 2SO_3 + 3$ aq., in mennigrothen Krystallschuppen ab. Durch verdünnte Schwefelsäure lässt sich hieraus die Isatinschwefelsäure, $C_{16}H_5NO_4 \cdot 2SO_3 + 4$ aq., isoliren und als gelbe seideglänzende krystallinische Masse erhalten, die in Wasser äusserst leicht, schwieriger in Weingeist löslich ist. Diese starke Säure wird von Schwefelsäure und Salpetersäure selbst beim Erhitzen nicht zersetzt.

Aehnlich wie das Isatin bei der Behandlung mit über-

schüssigen Alkalien unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Isatinsäure übergeht, so verwandelt sich die Isatinschwefelsäure durch Einwirkung starker Basen in Isatinsäure-Schwefelsäure (zweibasische Isatinschwefelsäure), $2HO.C_{16}H_5NO_4.2SO_3$. Das Barytsalz dieser Säure, $2BaO.C_{16}H_5NO_4.2SO_3 + 6$ aq., wird aus dem einbasischen Barytsalz durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser und Entfernen des Ueberschusses durch Einleiten von Kohlensäure in citrongelben seideglänzenden langen Nadeln erhalten. Es ist leichter löslich als das einbasische Barytsalz. Die Isatinsäure-Schwefelsäure lässt sich so wenig wie die Isatinsäure isoliren. Scheidet man den Baryt mit Schwefelsäure ab, so erhält man beim Verdunsten der Lösung die (einbasische) Isatinschwefelsäure, indem 2 Aeq. Wasser austreten.

735. Aehnliche Reductionen wie das Isatin für sich, erleidet auch die Isatinschwefelsäure. Erwärmt man sie mit Schwefelammonium, treibt das Ammoniak durch Kochen aus und verdampft die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung bei Luftabschluss, so scheidet sich hydrindinschwefelsaures Ammoniak als weisses Krystallpulver aus. Durch doppelte Zersetzung mittelst Chlorbarium erhält man daraus hydrindinschwefelsauren Baryt, $BaO.C_{16}H_6NO.2SO_3 + 4$ aq., in glänzend weissen Krystallschüppchen. Die Hydrindinschwefelsäure, $C_{16}H_7NO_2.2SO_3$, lässt sich daraus nach Fällung des Baryts durch Schwefelsäure, als strahlig krystallinische, an der Luft sich etwas röthlich färbende, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. Durch den Sauerstoff der Luft werden die hydrindinschwefelsauren Salze, besonders in alkalischer Lösung, oxydirt unter Verwandlung in indinschwefelsaure Salze. Dasselbe geschieht beim Erwärmen mit Salpetersäure.

Das indinschwefelsaure Kali, $KO.C_{16}H_5NO_2.2SO_3 + 5$ aq., wird als carminrother krystallinischer Niederschlag, oder in fast metallisch glänzenden, tief dunkelrothen Nadeln erhalten. Die Indinschwefelsäure, $C_{16}H_6NO_3.2SO_3$, wird aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschieden und durch Verdunsten der dunkelroth gefärbten Lösung krystallisirt erhalten. In Alkohol ist sie wenig löslich; sie färbt Wolle und Seide scharlachroth. Sie bildet fast mit allen Metalloxyden lösliche Salze, die aber in Salzlösungen schwer löslich sind.

Ohne Zweifel ist die Molekularformel der Indinschwefelsäure doppelt so gross, wie oben angenommen, daher $C_{32}H_{12}N_2O_6$.

$4\,SO_3$, und vielleicht ist die Formel der Hydrindinschwefelsäure $C_{32}H_{12}N_2O_4 \cdot 4\,SO_3$.

### Weitere Verwandlungen des Indigblaues.

736. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge löst sich gepulverter Indigo mit gelbrother Farbe auf; beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser bildet sich auf der Oberfläche eine Haut von Indigblau. Wahrscheinlich erleidet hierbei ein Theil des Indigblaues eine Reduction zu Indigweiss, während ein anderer Theil zu Isatin oxydirt wird. Kocht man längere Zeit bei Luftzutritt oder unter Zusatz von Braunstein, so bildet sich Anthranilsäure (Phenylcarbaminsäure), die wir (631) beschrieben haben.

Beim Erhitzen von Indigblau mit festem Kalihydrat auf 300° entsteht unter Entwickelung von Ammoniak und Wasserstoff Salicylsäure (und Ameisensäure?):

$$C_{16}H_5NO_2 + 8HO = C_{14}H_6O_6 + NH_3 + C_2H_2O_4 + 2H.$$

Durch Chlor oder Brom wird trocknes Indigblau nicht angegriffen, aber mit Wasser befeuchtet, wird es schnell zerstört. Hierbei entstehen vielerlei Producte, nämlich bei Anwendung von Chlor: Chlorisatin, Bichlorisatin, Trichlorphenylsäure, Trichloranilin u. s. w. Man kann annehmen, dass das Chlor mit den Bestandtheilen des Wassers oxydirend wirkt, wodurch Isatin entsteht, welches indessen gleichzeitig durch weiteres Chlor in Chlorisatin und Bichlorisatin verwandelt wird. Die durch Chlor, Brom und Salpetersäure aus Indigo entstehenden Producte vergleichen sich in folgender Weise:

| Durch Chlor | | Durch Brom | |
|---|---|---|---|
| Chlorisatin | $C_{16}H_4ClNO_4$ | Bromisatin | $C_{16}H_4BrNO_4$ |
| Bichlorisatin | $C_{16}H_3Cl_2NO_4$ | Bibromisatin | $C_{16}H_3Br_2NO_4$ |
| Trichlorphenyls. | $C_{12}H_3Cl_3O_2$ | Tribromphenyls. | $C_{12}H_3Br_3O_2$ |
| Trichloranilin | $C_{12}H_4Cl_3N$ | Tribromanilin | $C_{12}H_4Br_3N$ |

| Durch Salpetersäure | |
|---|---|
| Isatin | $C_{16}H_5NO_4$ |
| Nitrosalicylsäure | $C_{14}H_5XO_6$ |
| Trinitrophenylsäure | $C_{12}H_3X_3O_2$ |

## Chlorophyll oder Blattgrün.

737. Der allgemeinst verbreitete Farbstoff, nämlich der in den grünen Theilen der Pflanzen, namentlich den Blättern vorkommende grüne Stoff, Chlorophyll genannt, ist nur sehr unvollständig bekannt. Man kann es aus den grünen Pflanzentheilen, worin es in Zellen als Flüssigkeit eingeschlossen oder in Körnern abgelagert ist, mittelst Aether ausziehen, und durch Verdunsten daraus mit anderen Stoffen gemengt erhalten, von denen man es zum Theil durch Behandlung mit Alkohol trennt. Das Blattgrün löst sich mit grasgrüner Färbung auf und wird durch Eindampfen wieder gewonnen. Zur weiteren Reinigung hat man es noch in concentrirter Salzsäure gelöst, durch Wasser wieder gefällt, endlich noch in starker Kalilauge aufgelöst und durch Essigsäure wieder abgeschieden. Es ist aber gewiss, dass diese kräftig wirkenden Mittel den ursprünglichen Körper verändert haben. Das sogenannte Chlorophyll scheint endlich ein Gemenge von einem blauen und gelben Farbstoff zu sein, oder es lässt sich wenigstens in solche zerlegen.

Behandelt man es mit concentrirter Salzsäure und Aether, so löst sich in letzterem ein gelber (Phylloxanthin), in der Salzsäure ein blauer Farbstoff (Phyllocyanin). Werden beide Farbstoffe aus ihren Lösungen abgeschieden und wieder zusammen in Alkohol gelöst, so erhält man eine grüne, der des Chlorophylls ähnlich sehende Lösung. Die im Herbst gelb gewordenen Blätter enthalten nur Phylloxanthin.

# IX. Indifferente krystallisirbare Stoffe.

738. Eine Anzahl krystallisirbarer, stickstofffreier Stoffe, die keinen ausgeprägten Charakter an sich tragen, oder zum Theil noch so wenig genau bekannt sind, dass man ihren Platz in dem System nicht bestimmt bezeichnen kann, nennt man gewöhnlich Bitterstoffe, andere Süssstoffe, weil der Geschmack die erste hervorstechende Eigenschaft derselben ist.

Wir haben schon bei den Zuckerarten einen Theil derselben beschrieben, andere bei den Glucosiden, und es steht zu erwarten, dass mehrere der folgenden Stoffe sich als gepaarte Zuckerverbindungen ausweisen werden. Andere verhalten sich insofern den Glucosiden oder den Flechtenstoffen ähnlich, als sie durch Einwirkung starker Säuren und Alkalien in bestimmte Säuren und indifferente Stoffe gespalten werden (z. B. Athamanthin, Peucedanin).

## Athamanthin: $C_{48}H_{80}O_{14}$.

739. Der ätherische Auszug der Wurzel und Samen von *Athamantha Oreoselinum* hinterlässt das Athamanthin als ein Oel, das nach einiger Zeit krystallisirt. Es bildet farblose vierseitige Prismen, schmilzt bei 79°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Durch rauchende Salpetersäure wird es in der Kälte in Trinitroathamanthin, $C_{48}H_{27}X_3O_{14}$, verwandelt, welches durch Wasser als gelbes Pulver gefällt wird. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es eine krystallinische Verbindung. Beim Er-

hitzen zerlegt sich dieselbe in freie Salzsäure, Valeriansäure und Oroselon, $C_{28}H_{10}O_6$:

$$C_{48}H_{30}O_{14} = C_{28}H_{10}O_6 + 2\,C_{10}H_{10}O_4.$$

Das Oroselon bildet farblose Krystalle ohne Geruch und Geschmack, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich sind. Es ist nicht flüchtig. Beim Kochen mit Salzsäure nimmt es Wasser auf und verwandelt sich in Oroselin, $C_{14}H_6O_4$, welches gleichfalls krystallisirt und in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Oroselin und Oroselon stehen zu einander in dem Verhältniss wie Alkohol zu Aether.

### Peucedanin (Imperatorin): $C_{24}H_{12}O_6$.

740. Es wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium* durch Ausziehen mit Weingeist erhalten. Es krystallisirt in kleinen sechsseitigen Prismen und schmilzt bei 75°. Es verhält sich sonst dem Athamanthin ähnlich. Von Kali wird es gelöst und beim Kochen damit in Angelikasäure und Oroselin zersetzt:

$$C_{24}H_{12}O_6 + KO\,.\,HO = C_{10}H_7O_3\,.\,KO + C_{14}H_6O_4.$$

### Pikrotoxin: $C_{20}H_{12}O_8$.

741. Dieser in den Kokkelskörnern vorkommende Stoff wird durch Ausziehen derselben mit Weingeist und Eindampfen der Lösung krystallisirt erhalten. Es bildet farblose, durchsichtige Blättchen von unerträglich bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heissem, besonders aber in Alkohol und in Aether. Es ist äusserst giftig und wirkt in geringerer Menge Schwindel erregend.

### Antiarin: $C_{28}H_{20}O_{10}$.

742. Es ist der wirksame Bestandtheil des Pfeilgiftes der Javanesen (*Upas antiar*), woraus es mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten erhalten, durch abermaliges Lösen in Wasser und Eindampfen in Krystallblättchen anschiesst. Es ist besonders in warmem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Es schmilzt bei 220° und erstarrt harzartig. In Wunden gebracht bewirkt es den Tod.

Cantharidin: $C_{10} H_6 O_4$.

743. Der wirksame Bestandtheil der Canthariden wird durch Weingeist oder Aether ausgezogen und durch Verdunsten aus der Lösung krystallisirt erhalten. Es bildet farblose und geruchlose Tafeln, schmilzt bei 210°, dabei theilweise sublimirend. Es löst sich nicht in Wasser, aber in heissem Alkohol, Aether und Alkalien. Auf der Haut bringt es Blasen hervor.

Aloïn: $C_{34} H_{18} O_{14} + HO$.

744. In der Barbardoes-Aloë kommt ein krystallinischer Stoff vor, welchen man durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung im luftleeren Raum in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln erhält. Er ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer löslich, leichter in der Wärme; die Lösungen schmecken erst süsslich, dann bitter. Beim Kochen mit Säuren und mit Alkalien wird er in ein dunkelbraunes Harz verwandelt. Bei 100° verlieren die Krystalle 1 Aeq. Wasser und in höherer Temperatur schmelzen sie und verwandeln sich in ein braunes Harz. Mit Brom in wässeriger Lösung zusammengebracht, erhält man Tribromaloïn, $C_{34} H_{15} Br_3 O_{14}$, welches aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert die Aloë interessante Producte, welche wir etwas näher betrachten wollen.

Chrysamminsäure: $HO . C_{14} HN_2 O_{11} = HO . C_{14} HX_2 O_3$. Beim Kochen von Aloïn mit starker Salpetersäure, oder einfacher noch, unmittelbar durch Kochen von Aloë mit Salpetersäure, Einengen der Lösung und Neutralisation mit kohlensaurem Kali krystallisirt chrysamminsaures Kali aus, welches in kochendem Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt wird. Die Chrysamminsäure scheidet sich hierbei als ein grünlich gelbes, aus glänzenden Schüppchen bestehendes Pulver ab. Sie ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich, doch färbt sich das Wasser purpurroth und erhält einen bitteren Geschmack. In Alkohol und Aether, sowie in starken Säuren, ist sie löslicher. Bei dem Erhitzen schmilzt sie und verpufft heftig unter Feuererscheinung. Die Chrysamminsäure liefert mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze, die alle schwer löslich sind und meist in kleinen, goldgrün glänzenden Nadeln krystallisiren.

Das chrysamminsaure Kali, $KO \cdot C_{14} HN_2 O_{11}$, bildet goldgrüne Blätter, oder bei raschem Erkalten der Lösung ein carminrothes krystallinisches Pulver, das in Wasser äusserst schwer löslich ist.

Die Chrysamminsäure löst sich beim Kochen mit Schwefelkalium unter intensiv blauer Färbung auf, und beim Erkalten scheidet sich Hydrochrysamid, $C_{14} H_6 N_2 O_6$, in Krystallen aus, welche in durchfallendem Licht blau, in reflectirtem Licht kupferroth erscheinen. Es ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in kochendem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt violette Dämpfe und erleidet eine Zersetzung. Durch Salpetersäure wird es oxydirt, ohne jedoch wieder Chrysamminsäure zu bilden.

### Olivil: $C_{28} H_{18} O_{10}$.

745. Das aus Olivenbäumen ausfliessende Gummi giebt an kochenden Alkohol einen Stoff ab, welcher sich bei dem Erkalten in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet. Er schmilzt bei 118° und erstarrt beim Erkalten zu einer harzartigen Masse; in höherer Temperatur zersetzt er sich. In Wasser und Aether ist er wenig löslich, leicht in Alkohol und in Alkalien; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blutrother Farbe auf.

### Columbin: $C_{42} H_{22} O_{14}$.

746. Es findet sich in der Columbowurzel neben Berberin und Columbosäure. Man zieht die Columbowurzel mit Weingeist aus, dampft die Lösung ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die erhaltene Lösung mit Aether, welcher das Columbin der wässerigen Lösung entzieht und dasselbe beim Verdunsten in farblosen Krystallen hinterlässt. Es schmeckt stark bitter, ist in kaltem Wasser unlöslich und schwer löslich in Weingeist.

### Santonin: $C_{30} H_{18} O_6$.

747. Es findet sich in den Blumenköpfchen von *Artemisia Santonica*, dem sogenannten Wurmsamen, woraus man es durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure darstellt. Es krystallisirt in flachen sechsseitigen Säulen, die

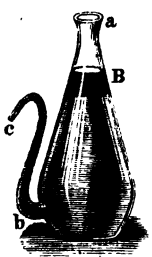
farb- und geruchlos sind und schwach bitter schmecken. Es schmilzt bei 168° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in höherer Temperatur sublimirt es zum Theil unzersetzt. Am Licht färbt es sich gelb. In kaltem Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kochendem Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es soll der wirksame Bestandtheil der Wurmsamen sein. Das Santonin zeigt schwachsaure Eigenschaften und löst sich in Alkalien zu leicht zersetzbaren salzartigen Verbindungen auf, die durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und in absolutem Alkohol löslich sind. Das Santonin-Natron, $NaO \cdot C_{30} H_{18} O_6 + 8 HO$, krystallisirt in wasserhellen rhombischen Tafeln. Beim Kochen der Lösung wird Santonin abgeschieden.

# X. Aetherische Oele.

748. Mit dem Namen ätherische oder flüchtige Oele bezeichnet man eine Anzahl indifferenter organischer Stoffe, welche bei der gewöhnlichen Temperatur meistens flüssig, seltener fest sind, und in letzterem Falle beim Erhitzen leicht und unzersetzt schmelzen, für sich ohne Zersetzung flüchtig sind, und auch beim Erhitzen mit Wasser mit den Dämpfen desselben übergehen. Sie besitzen einen starken, theils angenehmen, theils widrigen Geruch, und einen brennenden Geschmack. In Wasser sind sie kaum löslich, doch ertheilen sie demselben ihren Geruch, aber in Alkohol und Aether sowie in fetten Oelen lösen sie sich leicht auf.

Sie kommen fast ausschliesslich in den Pflanzen vor und werden aus ihnen gewonnen, indem man die ölreichen Pflanzentheile mit Wasser in Destillirblasen zum Kochen erhitzt, wobei mit den Wasserdämpfen das flüchtige Oel übergeht. Das milchige Destillat trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die untere meistens aus, wenig Oel enthaltendem, Wasser, die obere aus dem ätherischen Oel besteht, das man abnimmt.

Fig. 32.




Um die leichten Oele von dem Wasser zu scheiden, wendet man die sogenannten Florentiner Flaschen (Fig. 32) an. Diese sind konisch geformt und haben unten eine Seitenröhre *b c*, welche nicht ganz so hoch als die Flasche reicht und oben bei *c* gebogen ist. Das bei der Destillation übergehende Gemenge von Oel und Wasser sammelt sich in der Flasche durch die Oeffnung *a* an; das Oel schwimmt oben bei *B*, das Wasser sinkt zu Boden und läuft zuletzt durch den Schnabel bei *c* ab. Hat

sich eine genügende Menge von Oel gesammelt, so nimmt man es mit der Pipette ab.

Gewöhnlich ist das hierdurch erhaltene flüchtige Oel ein Gemenge mehrerer organischer Stoffe; erhitzt man es für sich, so destillirt zu Anfang ein Kohlenwasserstoff über; der Siedepunkt steigt aber allmälig, und es geht später neben dem Kohlenwasserstoff ein auch Sauerstoff enthaltendes Oel über, welches man durch fractionirte Destillation trennen kann. Einige ätherische Oele bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel.

Setzt man die ätherischen Oele einer niedrigen Temperatur aus (z. B. 0°), so scheidet sich oft ein fester, krystallinischer Stoff aus ihnen ab, der den allgemeinen Namen Stearoptea erhält, während der flüssig bleibende Theil Eläopten genannt wird. Zuweilen unterscheiden sich beide nicht in ihrer Zusammensetzung, wohl aber in ihren Eigenschaften; in anderen Fällen sind sie auch verschieden zusammengesetzt. Die unvermengt mit Eläoptenen vorkommenden Stearoptene nennt man auch Campherarten, besonders die sauerstoffhaltigen.

Eine Anzahl ätherischer Oele, oder diesen nahestehender Stoffe, entsteht bei manchen chemischen Processen, besonders bei der trocknen Destillation organischer Körper, sowie durch Gährungsprocesse. Wir bringen die ätherischen Oele in drei Abtheilungen: 1. Kohlenwasserstoffe, 2. sauerstoffhaltige und 3. schwefelhaltige Oele.

---

## 1. Kohlenwasserstoffe.

749. Die sauerstoff- und schwefelfreien ätherischen Oele besitzen ein geringeres specifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt, als die sauerstoffhaltigen Oele, mit welchen sie häufig gemengt vorkommen. Der beste Weg, um aus solchen Gemengen das sauerstofffreie Oel für sich zu gewinnen, besteht darin, dass man das sauerstoffhaltige Oel zerstört, was meistens durch Erwärmen mit Kalihydrat gelingt, wodurch die letzteren in organische Säuren verwandelt werden, die beim Kali hinterbleiben, während der Kohlenwasserstoff unverändert überdestillirt. Die meisten dieser Kohlenwasserstoffe

enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, wie 5 C : 4 H, doch wird ihre chemische Formel theils durch $C_{20}H_{16}$, theils durch $C_{40}H_{32}$ oder andere Multipla dargestellt. Man nennt diese Gruppe der ätherischen Oele im Allgemeinen **Camphene**. Viele derselben sind indessen auch im engeren Sinne isomer, und unterscheiden sich oft nur durch den Geruch oder verschiedene Wirkung auf polarisirtes Licht. Mit Jod zusammengebracht, findet unter lebhafter Erwärmung mit einer Art Verpuffung eine Einwirkung statt, wobei ein Theil des Wasserstoffs durch Jod substituirt wird.

---

## Camphene.

### Terpentinöl: $C_{20}H_{16}$.

750. Die aus Einschnitten in die Rinde verschiedener Nadelhölzer (besonders von *Pinus*, *Abies*) ausfliessende zähe Flüssigkeit, die man **Terpentin** nennt, ist ein Gemenge von Terpentinöl mit harzartigen Stoffen, welche durch Destillation mit Wasser geschieden werden. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich ein Oel, welches sich bei der Condensation des Dampfes abscheidet und auf dem Wasser schwimmt.

Dieses Oel zeigt, aus verschiedenen Terpentinen gewonnen, etwas wechselnde Eigenschaften. Besonders unterscheidet sich das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*) von dem englischen (von *Pinus australis*) dadurch, dass es die Polarisationsebene des Lichts nach links dreht, während letzteres nach rechts dreht. Das im Handel vorkommende Oel ist nicht völlig rein; es enthält Säuren (Ameisensäure) und Zersetzungsproducte, welche sich bei der Darstellung gebildet haben. Um es zu reinigen, neutralisirt man die Säuren und destillirt im Vacuum aus dem Wasserbade.

Das Terpentinöl ist eine farblose dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch; sein specifisches Gewicht ist 0,864 bei 15°. Es siedet bei 160° und seine Dampfdichte beträgt 4,698. In Wasser ist es fast unlöslich, doch nimmt dasselbe den Geruch des Oels an; in wässerigem Alkohol ist es wenig löslich, leicht in concentrirter Essigsäure, in jedem Verhältnisse mischbar mit absolutem Alkohol, Aether

oder fetten Oelen. Es löst Schwefel in grosser Menge auf; auch Phosphor und viele andere in Wasser und Alkohol unlösliche Stoffe werden von Terpentinöl aufgenommen. Durch wiederholte Destillation, besonders unter stärkerem Drucke als dem gewöhnlichen Luftdruck, verändert das Terpentinöl seine Eigenschaften, namentlich steigt sein Siedepunkt, und seine Wirkung auf das polarisirte Licht verändert die Intensität.

$$\text{Terpin: } C_{20}H_{16} + 4HO = C_{20}H_{20}O_4.$$

751. Wenn Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung steht, so scheiden sich farblose Krystalle aus, welche man früher Terpentinölhydrat nannte. In ansehnlicher Menge kann man diese Krystalle leicht erhalten, wenn man 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht und 1 Thl. Weingeist mischt, und am besten in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Es scheiden sich hierbei, besonders im Sonnenlicht schnell, grosse farblose und durchsichtige rhombische Krystalle ab, die in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Oelen löslich sind.

Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_{20}H_{16} + 6HO$ darstellen. Sie schmelzen schon unter 100° und verlieren dabei, sowie auch im leeren Raum, 2 Aeq. Wasser. Die wasserfreie Verbindung, $C_{20}H_{20}O_4$, schmilzt erst bei 103° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, die nach einiger Zeit krystallisirt. Sie lässt sich in einem Gasstrom unzersetzt verflüchtigen.

Ein Theil des Terpentinöls verwandelt sich bei der Darstellung des Terpins in eine flüssige Verbindung, $C_{20}H_{20}O_4$, welche nicht krystallisirt, aber sonst dem Terpin sich ähnlich verhält. Das Terpin wirkt nicht circularpolarisirend.

Terpinol: $C_{20}H_{17}O$. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Terpin in Wasser eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure und erwärmt zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit durch die Ausscheidung von Terpinol, das in feinen Tropfen in der Flüssigkeit vertheilt ist. Das Terpinol, dessen Bildung durch Austreten von 3 Aeq. Wasser aus 1 Aeq. Terpin stattfindet, besitzt einen angenehmen Geruch; sein specif. Gewicht ist 0,852, sein Siedepunkt 168°.

752. Chlorwasserstoffsaures Terpentinöl. Leitet man gasförmige Chlorwasserstoffsäure in Terpentinöl, so wird

eine grosse Menge davon absorbirt: die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet bei dem Erkalten eine Masse von Krystallen ab, während ein Theil stets flüssig bleibt. Presst man die Krystalle ab und löst sie in kochendem Alkohol auf, so scheiden sich beim Erkalten farblose, glänzende Nadeln von der Formel $C_{20} H_{16} . HCl$ ab. Es ist dies das salzsaure Terpentinöl, auch künstlicher Campher genannt, weil es einen campherartigen Geruch besitzt. Aus französischem Terpentinöl dargestellt, dreht es die Polarisationsebene links, aus englischem Terpentinöl dargestellt, dreht es, wie dieses, rechts. Es schmilzt bei 150° und siedet bei 170° unter theilweiser Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Lackmus; mit kohlensaurem Natron zusammengebracht, erleidet es keine Veränderung; leitet man es aber in Dampfform über auf 160° bis 200° erhitzten Kalk, so tritt Chlorwasserstoffsäure aus und es destillirt ein Kohlenwasserstoff über, welcher in Bezug auf Zusammensetzung, specifisches Gewicht und Siedepunkt von dem ursprünglichen Terpentinöl nicht verschieden ist, aber sich von demselben dadurch unterscheidet, dass er nicht auf polarisirtes Licht wirkt. Man hat diesen Kohlenwasserstoff Camphilen (Dadyl) genannt. Mit Chlorwasserstoff vereinigt er sich wieder zu einer krystallisirbaren Verbindung, welche, mit Ausnahme des Rotationsvermögens, alle Eigenschaften des chlorwasserstoffsauren Terpentinöls besitzt.

Das mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte Terpentinöl krystallisirt, wie erwähnt, nur zum Theil; ein anderer Theil bleibt auch beim starken Abkühlen flüssig. Diese Flüssigkeit besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Krystalle. Salpetersäure greift beim Kochen das flüssige salzsaure Terpentinöl an und zerstört es; die feste Chlorwasserstoffverbindung bleibt unverändert und sublimirt. Leitet man die Dämpfe dieser Flüssigkeit über erhitzten Kalk, so erhält man abermals ein dem Terpentinöl ähnliches Oel, welches aber auf polarisirtes Licht nicht wirkt und mit Chlorwasserstoff wieder eine flüssige Verbindung liefert. Man hat diese dritte isomere Verbindung Terebilen genannt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl langsam Chlorwasserstoffsäure, so dass keine bedeutende Erwärmung eintritt, so bildet sich eine andere Verbindung von der Formel $C_{20} H_{16} + 2 HCl$, welche anfangs flüssig ist, an der Luft aber bald fest wird.

Das Terpinol und das Terpin verbinden sich gleichfalls mit Chlorwasserstoffsäure. Leitet man Chlorwasserstoffsäure in Terpin, so scheiden sich farblose Nadeln von Perlmutterglanz aus, die bei 50° schmelzen und leicht in Alkohol löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist: $C_{20}H_{16} + 2HCl$. Bei der Destillation über Aetzkalk erhält man daraus ein nach Rosmarin riechendes Oel, $C_{20}H_{16}$. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser verwandeln sie sich in Terpinol, $C_{20}H_{17}O$, und Chlorwasserstoffsäure.

Erhitzt man die aus Terpin und Chlorwasserstoffsäure erhaltene Verbindung in zugeschmolzenen Glasröhren mit Ammoniak, so erhält man Salmiak und ein nach Citronen riechendes Oel.

### Terecamphen und Austracamphen.

753. Der in dem Oel aus *Pinus maritima* enthaltene Kohlenwasserstoff wird auch als Terebenten bezeichnet, während der in dem Terpentinöl aus *Pinus australis* enthaltene Kohlenwasserstoff Australen benannt wurde. Beide unterscheiden sich nur durch ihr entgegengesetztes Rotationsvermögen von einander.

Bei dem Erhitzen der krystallisirten Verbindung des Terebentens mit Chlorwasserstoffsäure mit stearinsaurem Kali oder trockner Seife auf 220°, trennt sich die Chlorwasserstoffsäure von dem Kohlenwasserstoff, ohne dass dieser eine molekulare Veränderung erleidet, und es entsteht ein als Terecamphen bezeichneter Körper; in gleicher Weise wird aus der festen Chlorwasserstoffverbindung des Australens ein Austracamphen benannter Kohlenwasserstoff erhalten. Beide unterscheiden sich nur durch ihr Rotationsvermögen von einander, indem letzteres rechts, ersteres links dreht.

Das Terecamphen und Austracamphen, $C_{20}H_{16}$, sind starre, dem Campher ähnliche Körper; sie schmelzen bei 45° und sieden gegen 160°. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure liefern sie als einziges Product eine feste Verbindung, $C_{20}H_{16} \cdot HCl$, welche jedoch aus dem linksdrehenden Terecamphen dargestellt, rechtsdrehend ist, während das rechtsdrehende Austracamphen ein linksdrehendes Monochlorhydrat giebt.

Zersetzt man die festen Monochlorhydrate durch Erhitzen mit benzoësaurem Natron auf 250°, so tritt ebenfalls Chlor-

wasserstoff aus und man erhält einen starren Kohlenwasserstoff, inactives Camphen, $C_{20}H_{16}$, welcher nur durch das fehlende Rotationsvermögen von Terecamphen und Austracamphen sich unterscheidet. Mit Salzsäure giebt er gleichfalls ein festes Monochlorhydrat, $C_{20}H_{16} . HCl$, welches optisch unwirksam ist.

754. Das Terpentinöl erleidet beim Zusammenkommen mit concentrirter Schwefelsäure interessante isomere Umwandlungen. Mischt man unter fortwährender Abkühlung Terpentinöl mit $1/_{20}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure und lässt die Mischung einige Zeit stehen, so erhält man eine rothbraune dicke Flüssigkeit, welche sich zuletzt in zwei Schichten theilt, eine obere dünnflüssige und ölartige, sowie eine schwarze saure Flüssigkeit. Giesst man die obere Flüssigkeit ab und erhitzt sie zum Sieden, so destillirt zuerst ein Oel über, das in Bezug auf Zusammensetzung mit dem Terpentinöl übereinstimmt, sich aber dadurch von demselben und den anderen isomeren Stoffen des Terpentinöls unterscheidet, dass es wie Thymian riecht, sich gegen polarisirtes Licht unwirksam verhält und mit Chlorwasserstoffsäure eine flüssige Verbindung von der Formel $C_{40}H_{32} . HCl$ bildet. Man hat dieses Oel Ditereben genannt. Sein specif. Gewicht ist 0,872; sein Siedepunkt 171°.

Neben dem Tereben ist in dem durch Schwefelsäure veränderten Terpentinöl noch ein anderes Oel enthalten, das man Colophen genannt hat. Bei der Rectification steigt der Siedepunkt zuletzt bis auf 310°, bei welcher Temperatur eine dicke Flüssigkeit übergeht, die in durchfallendem Lichte farblos, in reflectirtem dagegen durch Fluorescenz blau gefärbt erscheint. Ihr specif. Gewicht beträgt 0,940 bei 9°. Sie wirkt nicht auf die Polarisationsebene. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sie eine sehr unbeständige Verbindung, der schon durch kohlensauren Kalk die Säure entzogen wird.

Aehnliche Verbindungen wie mit Chlorwasserstoffsäure gehen alle diese ätherischen Oele auch mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure ein.

Chlor verwandelt sowohl das Terpentinöl als die anderen isomeren Oele in chlorhaltige Substitutionsproducte, welche zähe Flüssigkeiten von campherartigem Geruch darstellen. Ihre Zusammensetzung ist: $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\Cl_4\end{matrix}\right.$

### Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl.

755. Rauchende Salpetersäure wirkt so heftig auf Terpentinöl ein, dass Entzündung stattfinden kann. Wirkt mässig verdünnte Salpetersäure in der Wärme ein, so destilliren mit den Wasserdämpfen Blausäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure über, während im Rückstand Terebinsäure, Terephtalsäure und andere noch wenig bekannte Säuren enthalten sind.

Die Terebinsäure, $C_{14} H_{10}, O_8$ entsteht auch beim Kochen von Salpetersäure mit Colophonium. Sie ist in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem Wasser und in Aether. Sie krystallisirt in geraden vierseitigen Prismen, schmilzt bei 168° und bildet mit 1 Aeq. Metall meist lösliche und krystallisirbare Salze.

Wird die Terebinsäure mit überschüssigen Basen zusammengebracht, so nimmt sie 2 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in eine zweibasische Säure, $C_{14} H_{12} O_{10}$, die als Diaterebinsäure bezeichnet wurde. Sie bildet z. B. ein schwer lösliches Silbersalz, $C_{14} H_{10} Ag_2 O_{10}$, woraus indessen durch Salzsäure wieder Terebinsäure abgeschieden wird. Beide Säuren verhalten sich daher ähnlich wie Isatin und Isatinsäure zu einander.

Bei der trocknen Destillation zerfällt die Terebinsäure in Pyroterebinsäure und Kohlensäure.

Die Pyroterebinsäure, $C_{12} H_{10} O_4$, ist der Angelikasäure (178) homolog. Sie bildet eine ölartige, bei 210° siedende Flüssigkeit, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt sie in Essigsäure und Buttersäure.

Die Teraphtalsäure, $2\,HO\,.\,C_{16} H_4 O_6$, ist der Phtalsäure (766) isomer. Man erhält sie aus Terpentinöl nach dem Kochen mit überschüssiger Salpetersäure auf Zusatz von Wasser abgeschieden und reinigt sie durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure.

Sie entsteht auch bei der Oxydation anderer Oele, z. B. des Cymols oder Cuminols, auch der Cuminsäure mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure.

Sie bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das in hoher Temperatur unverändert sublimirt. In Wasser, Alkohol und in Aether ist sie fast unlöslich,

in warmer concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unzersetzt. Sie bildet mit 2 Aeq. Metall neutrale Salze, von welchen nur die Alkalisalze löslich sind.

### Citren oder Citronenöl: $C_{20}H_{16}$.

756. In den Citronenschalen ist ein ätherisches Oel enthalten, welches man durch Auspressen gewinnen kann, sowie auch durch Destillation mit Wasser, in welch' letzterem Falle aber das destillirte Oel einen weniger angenehmen Geruch besitzt. Das Citronenöl ist eine farblose Flüssigkeit von 0,850 specif. Gewicht, die bei 173° siedet und den charakteristischen angenehmen Geruch der Citronen besitzt. Es zeigt dieselbe Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte wie das Terpentinöl, es dreht die Polarisationsebene rechts. Mit Salzsäure bildet es eine krystallinische und eine flüssige Verbindung, welche beide die Zusammensetzung $C_{20}H_{16} + 2HCl$ besitzen. Das chlorwasserstoffsaure Terpinol, $C_{20}H_{16} + 2HCl$, welches diesen Verbindungen gleichfalls isomer ist, soll man mittelst Kalium (oder Ammoniak) in Citronenöl überführen können, das somit aus Terpentinöl künstlich dargestellt wäre. Das chlorwasserstoffsaure Citronenöl liefert übrigens, mit Kalk zerlegt, zwei von dem ursprünglichen Citronenöl verschiedene, isomere Oele, welche man Citril und Citronil genannt.

757. Das Bergamottöl und das Pomeranzenöl, die man in gleicher Weise wie das Citronenöl aus den Schalen der Bergamottcitrone und der Orange gewinnt, sind den vorher beschriebenen Oelen in vieler Beziehung ähnlich, sie besitzen einen eigenthümlichen Geruch und drehen die Polarisationsebene nach rechts. Das Pomeranzenöl soll mit Chlorwasserstoff eine Verbindung von der Formel $3C_{20}H_{16} + 2HCl$ geben.

758. Copaivaöl, $C_{20}H_{16}$, wird durch wiederholte Destillation des Copaiva-Balsams mit Wasser als ein farbloses Oel, vom Geruch des Balsams und scharfem Geschmack erhalten. Specif. Gewicht = 0,878. Siedepunkt 245 bis 260°.

Mit Chlorwasserstoffsäure liefert es Krystalle von der Formel $C_{20}H_{16} + 2HCl$, die bei 54° schmelzen und bei 185° unter Zersetzung sieden.

759. Das Wachholderbeeröl, $C_{20}H_{16}$, welches durch De-

stillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten wird, besteht aus zwei verschiedenen, aber isomeren Oelen. Es bildet leicht dem Terpin ähnliche Krystalle, $C_{20}H_{16} + 4HO$.

760. Noch viele andere durch Destillation aus Pflanzen erhaltene Oele gehören zu dieser Gruppe der Camphene, von welchen wir bei den aus sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Verbindungen gemengten Oelen noch einige kennen lernen. Seiner Zusammensetzung nach gehört noch hierher das

Kautschin, $C_{20}H_{16}$, welches einen Bestandtheil des bei der trocknen Destillation von Kautschuk erhaltenen Oels bildet und bei 171° siedet; ferner Petrolen, $C_{40}H_{32}$, das durch Destillation bituminöser Schiefer gewonnen wird. Es siedet bei 280° und seine Dampfdichte ist doppelt so gross, wie die des Terpentinöls.

---

## Andere Kohlenwasserstoffe.

761. Ausser den Camphenen, die sämmtlich nach der Formel $C_5H_4$ zusammengesetzt sind, existirt noch eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in einem anderen Verhältniss enthalten. Wir haben schon früher die Alkoholradicale und die Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale als solche kennen gelernt.

Unter den in der Natur vorkommenden Stoffen, welche eine entsprechende Zusammensetzung besitzen, erwähnen wir folgende.

762. Rosenöl. Es wird durch Destillation der Rosenblätter mit Wasser gewonnen. In der Kälte scheidet sich ein krystallinischer Stoff (Rosenölstearopten) aus demselben ab, welcher geruchlos und farblos ist, bei 75° schmilzt, und bei 280 bis 300° siedet. Das Rosenöl-Stearopten enthält etwas mehr Wasserstoff- als Kohlenstoffäquivalente; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{32}H_{34}$.

763. Das Steinöl (*Petroleum*), welches an mehreren Orten, z. B. am caspischen Meer (Baku), in China, Italien (bei Amiano), in Sehnde bei Hannover aus der Erde hervorquillt (gewöhnlich zugleich mit warmem oder kaltem Wasser), in grossartigstem Maassstabe aber aus Bohrlöchern in Pennsylva-

nien, sowie in Canada gewonnen wird, ist nicht überall derselben Natur; es enthält oft nicht flüchtige Stoffe beigemengt, von denen es durch Destillation mit Wasser befreit wird.

Das Steinöl ist stets ein Gemenge vieler Kohlenwasserstoffe, die in dem von verschiedenen Orten stammenden Sorten nicht immer identisch zu sein scheinen. Destillirt man Steinöl, so steigt der Siedepunkt allmälig, ohne constant zu werden, auf über 300°. Werden die einzelnen Destillate abermals rectificirt, so erhält man nach vielfältiger Wiederholung zum Theil constant siedende Producte. Das amerikanische Steinöl giebt auf diese Weise ein schon wenig über 0° siedendes Oel, wahrscheinlich Butylwasserstoff, $C_8H_{10}$, dann Amylwasserstoff, $C_{10}H_{12}$, bei 30° siedend, Capronylwasserstoff, $C_{12}H_{14}$, bei 68° siedend, Oenanthylwasserstoff, $C_{14}H_{16}$, bei 93° siedend, Caprylwasserstoff, $C_{16}H_{18}$, bei 117° siedend; ferner die Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{20}$, bei 137° siedend, $C_{20}H_{22}$, bei 161° siedend, $C_{22}H_{24}$, bei 182° siedend, und andere ähnliche Kohlenwasserstoffe von höherem Siedepunkt. Ausserdem enthält aber das Steinöl auch Verbindungen der Phenylreihe.

Der weniger flüchtige Theil des Steinöls wird jetzt zum Brennen in Lampen benutzt. In den Laboratorien wendet man es zum Aufbewahren von Kalium und Natrium an, wozu es durch fractionirte Destillation über Chlorcalcium von Wasser befreit sein muss.

## Naphtalin: $C_{20}H_8$.

764. Das Naphtalin ist ein allgemeines Zersetzungsproduct organischer Stoffe, wenn diese starker Glühhitze bei abgehaltener Luft ausgesetzt werden, und zwar nicht nur solcher Stoffe von höherem Aequivalent, sondern selbst der einfachsten, wie Alkohol, Essigsäure u. s. w. In reichlicher Menge tritt es aber besonders bei der trocknen Destillation höher zusammengesetzter Stoffe auf, und es bildet einen Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers, aus dem es leicht in grosser Menge dargestellt werden kann. Bei der Destillation des Theers gehen zuerst leichte flüchtige Oele über, später folgt Naphtalin, welches beim Erkalten erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist, leichter noch durch Sublimation (wobei man ähnlich wie bei der Darstellung der Benzoësäure verfährt) rein erhalten wird.

Das Naphtalin krystallisirt in glänzend weissen rhombi-

schen Blättchen von eigenthümlichem, haftendem Geruch; es schmilzt bei 79°, siedet bei 216°, sublimirt aber schon in weit niederer Temperatur. (Obgleich es daher fest ist, rechnen wir das Naphtalin zu den ätherischen Oelen, so gut wie die Stearoptene, welche sich aus den ätherischen Oelen abscheiden.) Es ist bei 0° schwerer als Wasser; bei seinem Schmelzpunkt beträgt sein specif. Gewicht (verglichen mit Wasser bei 0°) 0,977. Seine Dampfdichte beträgt 4,53, wonach die durch die Formel $C_{20}H_8$ dargestellte Menge 4 Vol. Dampf bildet. In Wasser ist es unlöslich, Alkohol und noch mehr Aether lösen es leicht auf. Es lässt sich nur schwierig entzünden, und verbrennt mit stark russender Flamme.

Das Naphtalin liefert eine Reihe interessanter Producte, von welchen wir einige näher anführen wollen.

765. Naphtalin und Chlor. Chlorgas wirkt auf Naphtalin lebhaft ein, wobei dieses zuerst schmilzt, bei fortgesetzter Behandlung mit Chlor aber wieder fest wird. Um die Einwirkung zu Ende zu bringen, muss man zuletzt die Masse erwärmen, während trocknes Chlor im Ueberschuss eingeleitet wird.

Das zuerst gebildete flüssige Product entsteht, seiner Formel nach, durch einfache Aufnahme von 2 Aeq. Chlor; in dem festen sind dagegen 4 Aeq. Chlor, ohne Austritt von Wasserstoff, aufgenommen worden. Ihre Formeln sind also:

$$C_{20}H_8 \cdot Cl_2$$
$$C_{20}H_8 \cdot Cl_4$$

Beide Stoffe erleiden durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor weitere Veränderungen; der erste verwandelt sich zuerst in den zweiten, welcher dann mit Chlor einen Theil seines Wasserstoffs auswechselt und so die substituirten Verbindungen erzeugt:

$$C_{20}H_7Cl_5$$
$$C_{20}H_6Cl_6$$

Alle diese Verbindungen zersetzen sich bei dem Erhitzen, oder leichter noch bei der Behandlung mit Kali, in der Weise, dass Chlorwasserstoff austritt. Die erste Verbindung verliert dabei 1 Aeq. Chlorwasserstoff, die zweite und die daraus abgeleiteten Substitutionsproducte verlieren 2 Aeq. Chlorwasserstoff. Man erhält so:

$C_{20}H_8Cl_2 = HCl + C_{20}H_7Cl$ (Chlornaphtalin)
$C_{20}H_8Cl_4 = 2HCl + C_{20}H_6Cl_2$ (Dichlornaphtalin)
$C_{20}H_7Cl_5 = 2HCl + C_{20}H_5Cl_3$ (Trichlornaphtalin)
$C_{20}H_6Cl_6 = 2HCl + C_{20}H_4Cl_4$ (Tetrachlornaphtalin)

Die ursprünglichen Verbindungen lassen sich daher als Chlorwasserstoff-Chlornaphtaline, die durch Kali daraus entstehenden Producte, als Mono- oder Di-, Tri-, Tetrachlornaphtalin betrachten. Man kennt indessen noch weitere chlorhaltige Substitutionsproducte. Behandelt man nämlich Trichlornaphtalin anhaltend mit Chlor, so erhält man noch die Verbindungen:

$$C_{20}H_2Cl_6$$
$$C_{20}\quad Cl_8$$

welche beide als gechlorte Naphtaline betrachtet werden können.

Man kennt alle die diesen Chlorverbindungen entsprechenden Bromverbindungen; es sind farblose, fast alle krystallisirbare Stoffe.

766. Naphtalin und Salpetersäure. Beim Vermischen derselben, besonders in der Wärme, erhält man je nach der Concentration der Säure und der Dauer der Einwirkung drei verschiedene Substitutionsproducte:

Nitronaphtalin . . . . . $C_{20}H_7X$
Binitronaphtalin . . . . . $C_{20}H_6X_2$
Trinitronaphtalin . . . . . $C_{20}H_5X_3$

Es sind sämmtlich gelb gefärbte krystallisirende Stoffe, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich sind, besonders leicht das Nitronaphtalin.

Ein anderer Theil des Naphtalins erleidet durch Einwirkung der Salpetersäure eine weitere Zersetzung; unter Aufnahme von Sauerstoff spaltet er sich in Phtalsäure, $C_{16}H_6O_8$, und Oxalsäure, $C_{20}H_8 + 16O = C_{16}H_6O_8 + C_4H_2O_8$. In gleicher Weise verhalten sich die chlorhaltigen Substitutionsproducte, welche indessen um so schwieriger angegriffen werden, je reicher sie an Chlor sind.

Die Phtalsäure, $2HO . C_{16}H_4O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, erhält man am besten beim Kochen von Chlorwasserstoff-Chlornaphtalin, $C_{20}H_8Cl_2$, mit Salpetersäure. Dasselbe löst sich allmälig auf und beim Erkalten krystallisirt Phtalsäure in warzenförmig gruppirten Blättchen aus. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Die Phtalsäure bildet mit 2 Aeq. Basis neutrale Salze, mit 1 Aeq. Basis saure Salze, welche meistens krystallisiren. Sie ist isomer mit Teraphtalsäure (755).

Beim Erhitzen verliert die Säure 2 Aeq. Wasser und sublimirt als wasserfreie Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid, $C_{16}H_4O_6$, in schönen farblosen Nadeln, die von kaltem Wasser

nicht verändert, von kochendem wieder in Phtalsäurehydrat verwandelt werden.

Das Phtalsäureanhydrid löst sich leicht in wässerigem Ammoniak auf, und beim Verdunsten krystallisirt phtalaminsaures Ammoniak, welches bei 120° Ammoniak verliert und Phtalaminsäure, $C_{16}H_7NO_6$ oder $\left.\begin{matrix}NH_2\cdot C_{16}H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, zurücklässt. Durch längeres Kochen dieser Säure mit Wasser erhält man wieder phtalsaures Ammoniak:

$$C_{16}H_7NO_6 + 2HO = NH_3\cdot C_{16}H_6O_8.$$

Dampft man phtalsaures Ammoniak zur Trockne ein, so hinterbleibt zweifach-phtalsaures Ammoniak, $NH_3\cdot C_{16}H_6O_8$ welches beim Erhitzen ein in feinen glänzenden Blättchen erscheinendes Sublimat von Phtalimid, $C_{16}H_5NO_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N$, giebt:

$$NH_3\cdot C_{16}H_6O_8 = 4HO + C_{16}H_5NO_4.$$

Behandelt man die höheren Chlorverbindungen des Naphtalins mit Salpetersäure, so erhält man entsprechende chlorhaltige Phtalsäuren, z. B. Dichlorphtalsäure, $C_{16}H_4Cl_2O_8$, und Trichlorphtalsäure, $C_{16}H_3Cl_3O_8$, welche gegen Ammoniak in gleicher Weise wie die Phtalsäure sich verhalten. Da indessen diese chlorhaltigen Naphtaline schwieriger von Salpetersäure angegriffen werden, so entstehen zuerst andere Producte und man sieht somit, dass Phtalsäure und Oxalsäure zwar die Endglieder der Zersetzung durch Salpetersäure sind, dass aber zuvor eine Reihe anderer Körper entsteht, welche indessen leicht durch Salpetersäure weiter zersetzt werden.

Nitrophtalsäure: $C_{16}H_5XO_8$. Bei dem Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure entsteht neben den Nitronaphtalinen und Phtalsäure stets eine gewisse Menge von Nitrophtalsäure, welche zuletzt beim Eindampfen der Lösung in gelben rhombischen Tafeln krystallisirt. Sie verhält sich der Phtalsäure in allen Beziehungen entsprechend.

767. Behandelt man das Chlorwasserstoff-Trichlornaphtalin, $C_{20}H_7Cl_5$, mit kochender Salpetersäure, so erhält man je nach der Dauer und Stärke der Einwirkung folgende Producte:

$C_{20}H_7Cl_5 + 4O = 3HCl + C_{20}H_4Cl_2O_4$ Chloroxnaphtose

$C_{20}H_7Cl_5 + 2HO + 4O = 4HCl + C_{20}H_5ClO_6$ Chlornaphtalinsäure

$$C_{20}H_7Cl_5 + 6HO + 16O = 5HCl + \underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}}$$

Das erste Product, $C_{20}H_4Cl_2O_4$, Chloroxenaphtose genannt, ist das der Chlornaphtalinsäure entsprechende Chlorid, $C_{20}H_4ClO_4 . Cl$; es ist eine gelbe, krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Substanz, welche durch weingeistiges Kali sogleich in Chlorkalium und die Kaliverbindung der Chlornaphtalinsäure, $C_{20}H_5ClO_6$, verwandelt wird:

$$C_{20}H_4Cl_2O_4 + 2KO = KCl + KO . C_{20}H_4ClO_5.$$

Die Chlornaphtalinsäure bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die bei 200° schmelzen und beim Erhitzen unzersetzt sublimiren. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung und bildet mit 1 Aeq. Basis gelbe oder rothe krystallinische Salze. Ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und ihren Zersetzungen zufolge (sie liefert mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure) ist sie einfach gechlortes Alizarin (720), und es lässt sich somit erwarten, dass es gelingen wird, sie in Alizarin überzuführen. Es ist nämlich:

Alizarin (Lizarinsäure) . . $C_{20}H_6O_6$

Chlornaphtalinsäure . . . . $C_{20}\left.\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_6$

768. Naphtalin und Schwefelsäure. Das Naphtalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure in reichlicher Menge auf, besonders bei gelindem Erwärmen und bei dem Stehen an der Luft erstarrt nach einigen Tagen die dicke Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Dieselbe ist ein Gemenge zweier Säuren, nämlich von Disulfonaphtalinsäure:

$$2HO . C_{20}H_6 . 2S_2O_5 \text{ oder } C_{20}H_6 . \left.\begin{matrix}2S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

und Sulfonaphtalinsäure:

$$HO . C_{20}H_7 . S_2O_5 \text{ oder } C_{20}H_7 . \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

welche beide dadurch getrennt erhalten werden, dass man ihre wässerige Lösung mit Bleioxyd sättigt, die Lösung eindampft, und die hinterbleibenden Bleisalze mit Alkohol behandelt, worin das disulfonaphtalinsaure Bleioxyd ($2PbO . C_{20}H_6 . 2S_2O_5$) unlöslich ist, während das sulfonaphtalinsaure Bleioxyd ($PbO . C_{20}H_7 . S_2O_5$) sich löst und durch Abdampfen erhalten wird. Die Salze beider Säuren sind in Wasser löslich, die ersteren aber meist unlöslich in Alkohol. Diese Säuren stehen zu einander in

demselben Verhältniss wie die äthylschweflige Säure, $C_4H_6S_2O_6$, zur Disulfätholsäure, $C_4H_6S_4O_{12}$. Man kann daher auch sie als gepaarte Verbindungen der schwefligen Säure betrachten.

Die Chlor-, Brom- und Nitroverbindungen des Naphtalins verhalten sich gegen Schwefelsäure in gleicher Weise wie das Naphtalin. Aus den Chlornaphtalinen hat man z. B. erhalten:

Sulfochlornaphtalinsäure . . . $HO . C_{20}H_6Cl . S_2O_5$
Sulfodichlornaphtalinsäure . $HO . C_{20}H_5Cl_2 . S_2O_5$
Sulfotrichlornaphtalinsäure . $HO . C_{20}H_4Cl_3 . S_2O_5$
Sulfotetrachlornaphtalinsäure $HO . C_{20}H_3Cl_4 . S_2O_5$

Die Sulfonitronaphtalinsäure, $HO . C_{20}H_6X . S_2O_5$, kann sowohl aus Nitronaphtalin, $C_{20}H_7X$, durch Behandlung mit Schwefelsäure, als aus Sulfonaphtalinsäure durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten werden. In letzterem Falle entsteht auch die Sulfodinitronaphtalinsäure, $HO.C_{20}H_5X_2S_2O_5$.

769. Die Nitronaphtaline liefern ferner noch eine Anzahl abgeleiteter Producte von theils sauren, theils basischen Eigenschaften. Das Naphtalidin (526) und das Naphtidin (527) haben wir schon früher kennen gelernt.

Thionaphtamsäure und Naphtionsäure. Diese zwei Säuren entstehen gleichzeitig aus Nitronaphtalin bei der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak. Kocht man eine alkoholische Lösung von Nitronaphtalin mit schwefligsaurem Ammoniak, so wird sie erst roth, dann gelb und scheidet sich beim Erkalten in zwei Schichten, deren obere beim Einengen eine Krystallisation von thionaphtamsaurem Ammoniak liefert, während die Mutterlauge naphtionsaures Ammoniak enthält.

Beide Säuren sind isomer und ihre Formel ist:

Thionaphtamsäure
Naphtionsäure $\Big\}HO . C_{20}H_8NS_2O_5 = NH . C_{20}H_7S_2\overset{H}{O_4}\Big\}O_2$

Ihre Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_7NO_4 + 6SO_2 + 2HO = C_{20}H_9NS_2O_6 + 4SO_3.$$

Die Naphtionsäure wird durch Säuren als weisses krystallinisches Pulver gefällt, das in Wasser und Weingeist äusserst wenig löslich ist. Weder durch kochende Salzsäure noch durch Kalilauge wird sie zersetzt. Ihre Salze sind sämmtlich löslich und krystallisiren leicht; die Lösungen zeigen selbst in sehr verdünntem Zustande blauen Schiller (Fluorescenz).

Die Thionaphtamsäure lässt sich dagegen nicht ohne

Zersetzung aus ihren Salzen abscheiden, sondern sie zerfällt dabei in Schwefelsäure und Naphtalidin:

$$HO . C_{20}H_8N . S_2O_5 = 2SO_3 + C_{20}H_9N.$$

Ihre Salze sind alle löslich und krystallisirbar, von gleicher Zusammensetzung mit den entsprechenden naphtionsauren Salzen.

Die Sulfonitronaphtalinsäure giebt bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine wahrscheinlich mit der Naphtionsäure identische Säure, die man Sulfonaphtalidamsäure genannt hat. Ihre Formel ist: $HO . C_{20}H_8N . S_2O_5$.

## Anthracen: $C_{28}H_{10}$.

770. Es ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheers. Bei der Destillation des Theers geht es lange nach dem Naphtalin, gemengt mit schwer flüchtigen Oelen über, von welchen es durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Es bildet farblose, matte Krystallblätter, schmilzt bei 213°, löst sich leicht in Aether, Benzol und flüchtigen Oelen, wenig in Weingeist. Mit Pikrinsäure bildet es eine in rubinrothen Krystallen sich abscheidende Verbindung: $C_{28}H_{10} + C_{12}H_3X_3O_2$. Durch Kochen mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht liefert es Oxanthracen, $C_{28}H_8O_4$, eine in hellröthlich gelben Nadeln krystallisirende Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist. Es ist unzersetzt, selbst über Aetzkalk flüchtig.

Durch Einwirkung von Chlorgas wird Anthracen in ein Bichlorid, $C_{28}H_{10}Cl_2$, verwandelt, welches in langen Nadeln krystallisirt und an alkoholische Kalilösung 1 Aeq. Chlorwasserstoff abgiebt, wodurch Chloranthracen, $C_{28}H_9Cl$, entsteht, welches gleichfalls farblose, schuppige Krystalle bildet.

Andere feste Kohlenwasserstoffe finden sich im Buchenholztheer. Ein solcher, als Reten bezeichnet, der bei 95° schmilzt und über 360° siedet, hat die Formel $C_{36}H_{18}$. Er findet sich auch als Erdharz in Fichtenstämmen aus Torfmooren oder Braunkohlenlagern. Das Chrysen, $C_{24}H_8$, ist in den Destillationsproducten des Bernsteins, der Fette und auch im Stein-

*) Aethylen, $C_4H_4$, Benzol, $C_{12}H_6$, Naphtalin, $C_{20}H_8$, und Anthracen, $C_{28}H_{10}$, bilden eine Reihe, deren Differenz $C_8H_2$ beträgt.

kohlentheer enthalten. Es bildet glänzende, gelbe, bei 240° schmelzende Blätter, die in höherer Temperatur sublimiren, in Weingeist nicht und in Aether nur wenig löslich sind.

## 2. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

771. Dieselben unterscheiden sich im Allgemeinen von den vorhergehenden Oelen durch ein höheres specifisches Gewicht und höheren Siedepunkt; sie lösen sich leichter in Wasser und namentlich in verdünntem Weingeist auf, als die Kohlenwasserstoffe. Durch Einwirkung der Alkalien werden sie leicht verändert und meistens unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwickelung von Wasserstoff in Säuren verwandelt.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele zeigen hinsichtlich ihres chemischen Charakters grosse Verschiedenheit. Einige derselben sind wohlcharakterisirte Aldehyde, welche unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Säuren übergehen. Hierher gehört z. B. das Bittermandelöl, Zimmtöl. Andere nähern sich in ihren Verhältnissen mehr den Säuren, z. B. das Oel der *Spiraea Ulmaria*, welches mit der salicyligen Säure identisch ist; noch andere sind zusammengesetzte Aetherarten, wie das Oel von *Gaultheria procumbens*, welches fast nur aus Methylsalicylsäure besteht.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sind nicht alle fertig gebildet in der Natur enthalten, sondern sie entstehen häufig erst aus in Pflanzen vorkommenden Stoffen durch einen Gährungsprocess. Wir haben diesen beim Bittermandelöl, welches aus Amygdalin (688) sich bildet, näher verfolgt. Die durch Gährung vieler Pflanzen sich bildenden Oele, die man noch nicht näher kennt, nennt man im Allgemeinen Fermentöle.

Einige sauerstoffhaltige Oele finden sich in der Natur unvermischt mit sauerstofffreien Oelen und sie lassen sich in diesem Falle leicht rein darstellen, aber gewöhnlich kommen beiderlei Oele gemengt vor. In letzterem Falle kann man zwar das sauerstofffreie Oel für sich erhalten, indem man durch Destillation über Kalihydrat das sauerstoffhaltige zerstört, aber letzteres kann oft nur schwierig durch fractionirte Destillation

wobei man stets die bei höherer Temperatur übergehenden Antheile für sich sammelt, in reinem Zustande abgeschieden werden.

Wir werden zuerst diejenigen von ihnen beschreiben, welche frei von Kohlenwasserstoffen erhalten werden.

### Gewöhnlicher Campher: $C_{20}H_{16}O_2$.

772. Der gemeine Campher, den man auch japanischen Campher nennt, wird aus *Laurus Camphora* gewonnen, in dessen Holz er in grosser Menge enthalten, zuweilen in deutlichen Krystallen abgelagert ist. Das Holz erhitzt man in eisernen Destillirapparaten, deren thönerner Helm mit Reisstroh ausgelegt ist, woran der Campher in Krystallen sich absetzt. Man reinigt denselben in Europa durch Sublimation mit etwas Kalk und Kohle in gläsernen Kolben, ähnlich denjenigen, welche man zur Sublimation des Salmiaks benutzt. Der Campher setzt sich in dem oberen Theile des Sublimirkolbens als eine farblose, durchsichtige, krystallinische Masse ab, die man in den Handel bringt.

Der Dampf des Camphers zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Tension, und doch verbreitet er einen durchdringenden charakteristischen Geruch; dass aber gleichwohl eine nicht unbedeutende Dampfbildung bei niederer Temperatur stattfindet, erkennt man daran, dass, wenn man auf den Boden einer verschlossenen Flasche ein Stück Campher legt und sie auf eine schwach erwärmte Stelle bringt, derselbe allmälig sich an die oberen, kälteren Theile der Flasche in kleinen schönen Krystallen ansetzt. Der Campher schmilzt bei 175° und siedet bei 205°. Sein specif. Gewicht ist 0,985, seine Dampfdichte 5,32. Er ist elastisch und lässt sich daher schwierig pulvern, ausser unter Zusatz von Alkohol. In Wasser ist der Campher nur sehr wenig löslich, leichter in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure. Ein Stück Campher, das man auf Wasser wirft, schwimmt darauf unter fortwährender Bewegung, indem es sich dreht. In alkoholischer Lösung dreht er die Polarisationsebene rechts.

Durch Chlor wird er schwierig angegriffen; in seiner Auflösung in Phosphorchlorür verwandelt ihn Chlorgas in das Substitutionsproduct $C_{20}H_{10}Cl_6O_2$.

Mit wasserfreier Phosphorsäure oder Zinkchlorid erhitzt, liefert der Campher Cymol, $C_{20}H_{14}$, und Wasser:

$$C_{20}H_{16}O_2 = C_{20}H_{14} + 2HO.$$

Der Campher wird nur schwierig von den Alkalien angegriffen. Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Glasröhren mit Kalihydrat auf 300 bis 400°, so verwandelt er sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in campholsaures Kali:

$$C_{20}H_{16}O_2 + KO.HO = KO.C_{20}H_{17}O_3.$$

Die Campholsäure, $HO.C_{20}H_{17}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, die man durch Salzsäure aus dem Kalisalz abscheiden kann, ist krystallisirbar, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 80° und siedet bei 250°. Diese Säure, welche ihrer Formel nach der Oelsäure homolog sein könnte, scheint doch eine andere Constitution zu besitzen, als letztere.

Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verliert sie Wasser und Kohlenoxyd und liefert Campholen, $C_{18}H_{16}$ einen bei 135° siedenden Kohlenwasserstoff.

Der Campher verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung in Borneocampher (Camphol) und Camphinsäure, $C_{20}H_{16}O_4$:

$$2C_{20}H_{16}O_2 + 2HO = C_{20}H_{18}O_2 + C_{20}H_{16}O_4.$$

Diesem Verhalten zufolge steht der gewöhnliche Campher zum Borneocampher in dem Verhältniss von Aldehyd zu Alkohol.

Salpetersäure löst den Campher in der Kälte ohne Veränderung auf; beim Erwärmen findet eine lebhafte Einwirkung statt, die sich später wieder verlangsamt, so dass man zur völligen Oxydation des Camphers viele Tage denselben mit Salpetersäure kochen muss. Es entsteht hierbei Campersäure:

$$2HO.C_{20}H_{14}O_6 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4,$$

die beim Abdampfen der Lösung in durchsichtigen, farblosen Schuppen krystallisirt. Sie ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Beim Erhitzen zerlegt sie sich in Wasser und Campersäureanhydrid (wasserfreie Camphersäure), $C_{20}H_{14}O_6$, das in weissen Nadeln sublimirt, die nicht sauer reagiren. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser geht es sehr langsam in Campersäurehydrat über. Die Camphersäure dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts.

Links drehender Campher. Das Oel der *Matricaria parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200 und 220° Krystalle, die dem Campher in allen Beziehungen ähnlich sind, ausgenommen, dass sie die Polarisationsebene nach links dre-

hen. Mit Salpetersäure erhält man daraus links drehende Camphersäure, die zu der rechts drehenden Camphersäure aus Laurineen-Campher in demselben Verhältniss steht, wie die Antiweinsäure zur Weinsäure (267).

Auch in einigen Labiaten hat man Campher gefunden, z. B. im Rosmarin und Lavendel; letzterer Campher ist optisch unwirksam; andere Pflanzenöle liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure Campher, wie z. B. Salbeiöl, Valerianaöl u. s. w., besonders aber der

### Borneocampher (Camphol): $C_{20}H_{18}O_2$.

773. Der aus *Dryobalanops Camphora* gewonnene krystallinische Stoff, der sich in dem Stamme gleichfalls in Krystallen abgelagert findet, gleicht im Geruch ziemlich dem gemeinen Campher und bildet wie dieser farblose durchsichtige Krystalle, die aber leicht zerreiblich sind. Er schmilzt bei 198° und siedet bei 212°. Er dreht die Polarisationsebene rechts. Er enthält 2 Aeq. Wasserstoff mehr als der gewöhnliche Campher, die man ihm durch Behandlung mit Salpetersäure entziehen kann, wodurch er in gemeinen Campher übergeht. Wir haben oben angegeben, wie man umgekehrt den gewöhnlichen Campher in Camphol verwandeln kann.

Das Camphol vereinigt sich, ähnlich wie die Alkohole, direct mit Säuren zu neutralen Verbindungen, die in ähnlicher Weise wie die Glyceride dargestellt werden.

Der stearinsaure Campholäther, $C_{56}H_{52}O_4 = C_{20}H_{18}O_2 + C_{36}H_{36}O_4 - 2HO$, ist ein zähflüssiges Oel, das allmälig krystallinisch erstarrt. Es ist unzersetzt flüchtig. Der Chlorwasserstoffäther, $C_{20}H_{17}Cl = C_{20}H_{18}O_2 + HCl - 2HO$, wird durch mehrstündiges Erhitzen von Camphol mit concentrirter Salzsäure auf 100°, und Waschen mit Kalilauge erhalten. Er gleicht dem Chlorwasserstoff-Terpentinöl, $C_{20}H_{16} \cdot HCl$, der mit ihm isomer ist im Aussehen, Geruch und den meisten physikalischen Eigenschaften, und unterscheidet sich wesentlich nur durch sein Rotationsvermögen.

Das Campheröl, der flüssige Theil des aus *Dryobalanops* ausfliessenden zähen Saftes, gehört zu den Camphenen $C_{20}H_{16}$; es siedet bei 160°, vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure und dreht die Polarisationsebene links, aber stärker als Terpentinöl.

Dasselbe Oel, Borneën genannt, lässt sich auch durch

Destillation von Borneocampher mit wasserfreier Phosphorsäure darstellen:

$$C_{20}H_{18}O_2 = C_{20}H_{16} + 2HO.$$

### Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl.

774. Das aus den Anissamen durch Destillation mit Wasser erhaltene Oel, sowie die aus Fenchelsamen und den Blättern von Esdragon und aus Sternanis erhaltenen ätherischen Oele, enthalten als wesentlichen Bestandtheil einen gemeinsamen Stoff, welcher in niederer Temperatur krystallinisch sich abscheidet und in reinem Zustande stets dieselben Eigenschaften besitzt, gleichgültig, aus welchem Oel er dargestellt wird. Das Anisöl erstarrt bei $0^0$ fast vollständig zu dem sogenannten Anisstearopten, $C_{20}H_{12}O_2$, welches durch Auspressen von einer geringen Menge Flüssigkeit, deren Natur man nicht genauer kennt, befreit wird.

Das Stearopten bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei $18^0$ schmelzen und bei $220^0$ sieden. Sein specif. Gewicht ist 1,014. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es eine Flüssigkeit von der Formel $C_{20}H_{12}O_2 . HCl$

Mit Chlor erhält man daraus mehrere Substitutionsproducte, z. B. $C_{20}H_9Cl_3O_2$ und $C_{20}H_8Cl_4O_2$.

Durch Zinnchlorid, Jod oder concentrirte Schwefelsäure wird dasselbe in isomere Modificationen verwandelt.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Anisöl zuerst in eine Nitroverbindung, $C_{20}H_{10}X_2O_2$. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure aber tritt eine Oxydation ein, in Folge welcher anisylige Säure, $C_{16}H_8O_4$, und aus dieser durch weitere Oxydation Anisylsäure, $C_{16}H_8O_6$, entsteht.

Hierbei tritt gleichzeitig ein Theil des Kohlenstoffs in der Form von Oxalsäure aus. Folgende Gleichungen stellen diese Zersetzung dar:

$$C_{20}H_{12}O_2 + 12O = C_{16}H_8O_4 + C_4H_2O_8 + 2HO$$
$$C_{16}H_8O_4 + 2O = C_{16}H_8O_6$$

### Cumarin: $C_{18}H_6O_4$.

775. In den Tonkabohnen, im Waldmeister (*Asperula odorata*), im Ruchgras (*Anthoxanthum odoratum*), sowie in den in Asien beliebten Fahamblättern kommen krystallinische Stoffe von starkem Geruch vor, deren Identität zum Theil

noch zweifelhaft ist. Identisch ist der riechende Stoff der Tonkabohnen und des Waldmeisters, den wir als Cumarin bezeichnen. Man erhält ihn aus den Tonkabohnen durch Ausziehen mit Alkohol und Eindampfen der Lösung in farblosen, vierseitigen Säulen, die bei 67° schmelzen und bei 270° sieden.

Das Cumarin besitzt einen stark aromatischen Geruch, der in verdünntem Zustande dem des Waldmeisters gleicht. Eine geringe Menge krystallisirtes Cumarin ist im Stande, einer beträchtlichen Menge Weins den Geruch des Maitranks zu ertheilen.

Es ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol; in Alkalien löst es sich auf und wird durch Säuren wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder concentrirter Kalilauge verwandelt es sich unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Cumarsäure, $HO \cdot C_{18}H_7O_5$, die, durch Salzsäure abgeschieden, in farblosen glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 180° schmilzt und in höherer Temperatur sich verflüchtigt. Erhitzt man die Cumarsäure stärker mit Kalihydrat, so entweicht Wasserstoff und man erhält Salicylsäure (wahrscheinlich neben Essigsäure) nach der Gleichung:

$$C_{18}H_8O_6 + 4HO = C_{14}H_6O_6 + C_4H_4O_4 + 2H.$$

Die drei einbasischen Säuren:

Zimmtsäure . . . . . $C_{18}H_8O_4$
Cumarsäure . . . . . $C_{18}H_8O_6$
Benzoglycolsäure . . . . $C_{18}H_8O_8$

welche man ihrer Formel zufolge als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals betrachten könnte, haben, wie die verschiedenen Spaltungen derselben zeigen, verschiedene Constitution. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die beiden anderen Säuren:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure}} + 4HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2H$$

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Benzoglycolsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure}}$$

## Römisch-Kümmelöl.

776. Der Samen des römischen Kümmels (*Cuminum Cyminum*) giebt bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, welches ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs, Cymol, $C_{20}H_{14}$, und eines sauerstoffhaltigen Oels, Cuminol, $C_{20}H_{12}O_2$,

ist. Beide lassen sich durch vorsichtige Destillation von einander getrennt erhalten. So lange die Temperatur hierbei nicht über 200° steigt, destillirt hauptsächlich Cymol über, das man von der geringen Menge von Cuminol, die es enthält, durch Destillation über Kalihydrat befreien kann.

Das Cymol haben wir früher (383) als homolog mit Benzol und Toluol, das Cuminol ebenfalls (201) als Aldehyd der Cuminsäure beschrieben.

### Römisch-Camillenöl.

777. Bei der Destillation der römischen Camillen (*Anthemis nobilis*) mit Wasser geht ein Oel über, welches ein Gemenge verschiedener Körper ist. Es beginnt bei 160° zu sieden, doch steigt die Temperatur allmälig bis 210°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoffgas, der Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, destillirt unverändert über, während das Kali hauptsächlich mit Angelicasäure, etwas Buttersäure und anderen nicht genau untersuchten Säuren in Verbindung tritt. Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Camillenöls ist noch nicht isolirt worden; er wird beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in angelikasaures, buttersaures Kali und einen oder mehrere Alkohole der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_2$ zerlegt. Er verhält sich hiernach wie ein Gemenge ätherartiger Verbindungen von Angelikasäure und Buttersäure mit noch unbekannten Alkoholen.

Der Kohlenwasserstoff, welcher in dem Römisch-Camillenöl enthalten ist, gehört zu den Camphenen. Man giebt ihm die Formel $C_{20}H_{16}$, er siedet bei 175° und riecht citronenartig.

### Thymian-Oel.

778. Das ätherische Oel des Thymians (*Thymus vulgaris*) scheidet in der Kälte Krystalle von Thymol, $C_{20}H_{14}O_2$, ab, welche den Geruch des Oels besitzen, bei 44° schmelzen und bei 230° destilliren. Die aus Monordaöl sich abscheidenden Krystalle scheinen mit dem Thymol identisch zu sein. Das Thymol ist der Phenylsäure (212) homolog, und bildet ähnliche Verbindungen wie diese. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure liefert es die der Salicylsäure homologe Thymotinsäure, $C_{22}H_{14}O_6$ (229). Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es Thymöil,

$C_{24}H_{16}O_4$, das dem Chinon (271) ähnlich sich verhält und ihm homolog ist. Durch schweflige Säure oder andere Reductionsmittel wird es in Thymoilol, $C_{24}H_{18}O_4$, verwandelt, welches dem Hydrochinon entspricht und mit Thymoil sich zu einer dem grünen Hydrochinon entsprechenden Verbindung vereinigt, die im durchfallenden Licht violett, im reflectirten Licht metallglänzend, broncefarben ist.

## Nelkenöl.

779. Das aus den Gewürznelken durch Destillation mit Wasser gewonnene Nelkenöl ist im reinen Zustand farblos, von 1,058 specif. Gewicht und gesteht nicht bei — 18°. Es ist ein Gemenge zweier Körper; der eine ist eine schwache Säure, Nelkensäure oder Eugensäure genannt; der andere ist eine Camphenart, $n(C_5H_4)$, die bei 254° siedet und dem Terpentinöl ähnlich riecht.

Nelkensäure (Eugenol): $C_{20}H_{12}O_4$. Sie ist isomer mit Cuminsäure. Man gewinnt sie im reinen Zustand durch Schütteln des Oels mit alkoholischer Kalilauge, wobei es krystallinisch erstarrt, Abpressen des gebildeten Kalisalzes und Zersetzung desselben mit einer Säure. Sie ist ölartig flüssig, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol und Aether löslich. Ihr Siedepunkt liegt bei 250°, ihr specif. Gewicht ist 1,068 bei 14°, ihre Dampfdichte 5,85. Beim Schütteln mit Barytwasser bildet sie ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes, in Wasser wenig lösliches Salz, $BaO \cdot C_{20}H_{11}O_3$. Das beim Zusammenbringen mit Kalihydrat entstehende Salz hat die Formel: $C_{40}H_{23}KO_8 = KO \cdot C_{20}H_{11}O_3 + C_{20}H_{12}O_4$. Bringt man die Nelkensäure mit den Chloriden von Benzoyl, Toluyl, Cumyl und Anisyl zusammen, so vermischen sie sich ohne Einwirkung, die aber beim Erwärmen stattfindet. Durch Waschen mit Kalilauge und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Producte (Eugensäure, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Säureradicale vertreten ist) rein. Das Nelken-Benzoësäure-Anhydrid (Benzeugenyl):

$$C_{34}H_{16}O_6 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2,$$

bildet farblose, nadelförmige Krystalle; es schmilzt bei 50° und siedet über 360°. Siedende wässerige Kalilauge verändert es nicht; festes Kalihydrat zerlegt es in Nelkensäure und Benzoësäure.

Wird Nelkensäure mit Natrium zusammengebracht und ein Strom von Kohlensäuregas darüber geleitet, so entsteht eine als Eugetinsäure bezeichnete Säure, welche die Elemente des Nelkenöls und der Kohlensäure enthält:

$$C_{20} H_{12} O_4 + C_2 O_4 = C_{22} H_{12} O_8.$$

Die Eugetinsäure krystallisirt in farblosen, dünnen Prismen, schmilzt bei 124° und ist der Salicylsäure in vieler Hinsicht ähnlich. Eisenchlorid färbt sie königsblau.

780. Einige ätherische Oele, deren Radicale genauer bekannt sind, haben wir früher bei den Verbindungen dieser Radicale genauer beschrieben, nämlich das

Bittermandelöl, ein Gemenge von Benzoylwasserstoff und Blausäure (194);

Rautenöl, beinahe reines Methyl-Caprinal (166);

Wintergreen-Oel (Oel der *Gaultheria procumbens*) hauptsächlich Methyl-Salicylsäure (308);

Zimmtöl, dessen Hauptbestandtheil der Zimmtsäure-Aldehyd (Cinnamylwasserstoff) (205) ist;

Spiräaöl, ein Gemenge von salicyliger Säure (227) mit einem indifferenten Oel.

---

## 3. Schwefelhaltige ätherische Oele.

781. Diejenigen Oele, welche man genauer kennt, enthalten das Radical Allyl und sind daher früher (377) beschrieben worden, nämlich das Knoblauchöl und das Senföl.

Aehnliche Oele hat man aus vielen anderen Pflanzen, z. B. *Alliaria officinalis*, *Thlaspi arvense*, *Iberis amara*, *Raphanus raphanistrum* u. a. dargestellt. Zum Theil wurde darin die Gegenwart von Schwefelallyl und Schwefelcyanallyl nachgewiesen. Auch das Oel von *Asa foetida* scheint eine Allylverbindung zu sein.

---

# XI. Harze, Balsame.

782. Die ätherischen Oele erleiden an der Luft allmälig Veränderungen, sie färben sich dunkler, nehmen eine dickere Consistenz und eine saure Reaction an. Gewöhnlich entstehen hierbei verwickelte Zersetzungen, die man noch nicht genauer kennt, in einigen Fällen jedoch lässt sich diese Verwandlung näher verfolgen. So sahen wir, das Bittermandelöl in Benzoësäure, das Zimmtöl in Zimmtsäure und das Cuminol in Cuminsäure durch Aufnahme von Sauerstoff übergehen. In anderen Fällen erfolgt eine Aufnahme von Sauerstoff unter Austritt (gewöhnlich einer äquivalenten Menge) von Wasserstoff.

Aehnliche Producte, wie die durch Oxydation der ätherischen Oele entstehenden, finden sich in der Natur fertig gebildet; man nennt sie im Allgemeinen Harze. Die Harze werden meistens zugleich mit ätherischen Oelen durch Drüsen aus den Pflanzen abgeschieden, oder sie quellen aus Einschnitten in diesen hervor. Sie sind dann entweder Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen, die man mit dem Namen Balsame bezeichnet, oder sie sind mit Gummi und Pflanzenschleim gemengt, wie der sogenannte Milchsaft, und man nennt sie dann Gummi- oder Schleimharze.

Bei dem Stehen an der Luft verändern sich die Balsame dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden mehr oder weniger hart; so lange sie knetbar sind, nennt man sie Weichharze, sind sie dagegen spröde, so heissen sie Hartharze.

Man trennt die Harze von anderen beigemengten Körpern auf verschiedene Weise. Die ätherischen Oele werden durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel sich verflüchtigt, entfernt, von Gummi und Schleim befreit man sie durch Auflösen in Alkohol, wovon das Harz aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt wird.

Die Harze sind sämmtlich unlöslich in Wasser, meistens löslich in Alkohol, oft auch in Aether, in ätherischen und fetten Oelen. Bei dem Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sich in höherer Temperatur. Sie sind meist unkrystallisirbar, lassen sich jedoch unter gewissen Umständen zuweilen in Krystallformen darstellen. Sie besitzen grossentheils die Eigenschaften von Säuren und vereinigen sich mit den Basen; viele röthen in alkoholischer Lösung die Lackmustinctur und treiben beim Kochen aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Die Verbindungen derselben mit Alkalien, die sogenannten Harzseifen, sind in Wasser löslich, die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Von den eigentlichen Seifen unterscheiden sie sich aber dadurch, dass sie bei dem Eindampfen ihrer Lösung keine dicke leimartige Beschaffenheit annehmen und durch Zusatz von Kochsalz sich nicht abscheiden lassen.

Die in der Natur vorkommenden Harze sind immer Gemenge verschiedener Stoffe, welche sich häufig nicht trennen liessen, so dass unsere Kenntnisse in dieser Beziehung noch mangelhaft sind. Meistens hat man den einzelnen Bestandtheilen der natürlichen Harze keinen besonderen Namen gegeben, sondern unterscheidet sie nur nach ihrem Ursprung und durch die Buchstaben des griechischen Alphabets. So unterscheidet man ein Alphaharz, Betaharz, Gammaharz des Copal etc.

Die Harze finden eine bedeutende Anwendung theils als Heilmittel, theils zu den Firnissen, indem man die Harze in Weingeist, ätherischen Oelen oder fetten trocknenden Oelen auflöst. Ein dünner Ueberzug dieser Lösung verwandelt sich an der Luft in eine harte, glänzende, unlösliche Haut.

## Terpentin.

783. Der Terpentin, ein Gemenge von Terpentinöl mit Harz, welches aus Einschnitten in die Rinde von *Pinus*, *Abies* und anderer Nadelhölzer ausfliesst, ist halbflüssig, gelblichweiss und durchscheinend; je länger er an der Luft steht, um so dicker wird er. Bei der Destillation mit Wasser geht das

Terpentinöl über, und das zurückbleibende Harz erhält den Namen gekochter Terpentin. Destillirt man es ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium zurück. Dieses enthält wesentlich zwei (oder drei) verschiedene Säuren von gleicher Zusammensetzung, nämlich: Sylvinsäure und Pininsäure, neben welchen man noch Pimarsäure unterschieden hat, die indessen vielleicht nur mehr oder weniger unreine Sylvinsäure ist.

Behandelt man gekochten Terpentin oder Colophonium mit kaltem Weingeist, so löst sich hauptsächlich die Pininsäure auf; wird der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt, so löst sich auch Sylvinsäure auf, die bei dem Erkalten sich abscheidet.

Die Sylvinsäure, $HO \cdot C_{40}H_{29}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{29}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, krystallisirt in farblosen Blättchen. Sie ist in Aether und absolutem Weingeist leicht löslich, schmilzt bei 140° und erstarrt bei dem Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse, die nun schon bei 100° schmilzt. Im Vacuum lässt sie sich unzersetzt destilliren. Sie ist in Weingeist nach dem Schmelzen leichter löslich, doch verwandelt sie sich in der Lösung wieder in die krystallinische Modification, welche sich abscheidet. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser lösliche krystallisirbare Salze, die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich. Ihre allgemeine Formel ist:

$$MO \cdot C_{40}H_{29}O_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{40}H_{29}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Pininsäure, $HO \cdot C_{40}H_{29}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{29}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ist amorph, in Alkohol äusserst leicht löslich. Das Magnesiasalz dieser Säure ist in Weingeist unlöslich und unterscheidet sich dadurch von der sylvinsauren Magnesia. Wahrscheinlich ist die Pininsäure nur die amorphe Modification der Sylvinsäure.

Mit dem Namen Pimarsäure hat man eine krystallisirbare Säure bezeichnet, die aus Harz von *Pinus maritima* (Galipot) gewonnen wurde. Sie ist isomer mit Sylvinsäure und unterscheidet sich nicht wesentlich von derselben; destillirt man sie im luftleeren Raume, so erhält man im Destillat eine mit Sylvinsäure in allen Beziehungen übereinstimmende Säure.

Das Fichtenharz, welches aus *Pinus*, *Abies* und anderen Nadelhölzern ausfliesst und an der Luft erhärtet, enthält dieselben Harzsäuren. Da dasselbe im frischen Zustande viel

Terpentinöl enthält, so kann der Uebergang desselben in die Harzsäuren in folgender Weise dargestellt werden:

$$2\,C_{20}H_{16} + 6\,O = C_{40}H_{30}O_4 + 2\,HO.$$

Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz, oder wenn es wiederholt mit Wasser geschieht, um beigemengtes Terpentinöl zu entfernen, so erhält man burgundisches Pech (Schusterpech). Der durch Erhitzen harzreicher Holzarten enthaltene Theer giebt bei der trocknen Destillation flüchtiges Kienöl und im Rückstande weisses oder schwarzes Pech.

## Copaivaharz.

784. Der Copaivabalsam, welcher aus verschiedenen Arten von *Copaifera* aus Einschnitten in die Rinde ausfliesst, ist ein Gemenge eines ätherischen Oels (Camphens) mit zwei Harzen, deren eines, Copaivasäure, $C_{40}H_{30}O_4$, saure Eigenschaften besitzt, während ein anderes indifferent oder sehr schwach sauer ist.

Durch Destillation mit Wasser entfernt man das ätherische Oel und zieht aus dem Rückstand die Säure mit Steinöl aus, worin das indifferente Harz unlöslich ist. Die Copaivasäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, weichen Prismen; sie ist in Alkohol, Aether und vielen Oelen löslich. In Ammoniak löst sich die Säure auf, doch entweicht beim Einengen alles Ammoniak, und die Säure scheidet sich krystallisirt ab.

## Perubalsam.

785. Der peruvianische Balsam (von einer Myrospermum-Art) ist eine dunkelbraune, ölartige Flüssigkeit, welche verschiedene Harze, Zimmtsäure und einen neutralen Körper, Cinnameïn, enthält. Löst man den Balsam in Alkohol auf, setzt Kalilauge zu und verdünnt mit Wasser, so bleibt zimmtsaures Kali in Lösung und das Cinnameïn scheidet sich als ölige Schicht ab. Neben Cinnameïn erhält man oft einen krystallisirbaren Stoff, Metacinnameïn genannt. Das Cinnameïn ist schon als Zimmtsäure-Benzäther (381) beschrieben und das Metacinnameïn ist mit dem Styracin (385) identisch.

Die neben Cinnameïn im Perubalsam enthaltenen Harze kennt man wenig.

In einem weissen amerikanischen Balsam, der dem Peru-

balsam nahe kommt, ist ein anderer krystallinischer Stoff enthalten, den man durch Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten in farblosen rhombischen Krystallen erhält. Dieser Myroxylin genannte, indifferente Stoff ($C_{48} H_{36} O_6$?) schmilzt bei 115° zu einer glasartig erstarrenden Flüssigkeit.

### Storax.

786. Der flüssige Storax (den man in Arabien aus *Styrax officinalis* gewinnt) enthält neben einem wenig untersuchten Harz hauptsächlich einen flüchtigen Kohlenwasserstoff, Styrol (Cinnamol), das krystallisirbare, neutrale Styracin (385) und Zimmtsäure. Kocht man denselben mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so löst sich die Zimmtsäure auf, das Styrol verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und das Styracin schwimmt als ölartige Schicht auf dem Wasser in der Retorte.

### Tolubalsam.

787. Der Tolubalsam (von *Myrospermum toluiferum*) ist dünnflüssig, hellgelb, von citronen- und jasminartigem Geruch; mit der Zeit wird er dunkler, dicker und erhärtet zuletzt. Er enthält ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, Tolen, Zimmtsäure und zwei Harze. Destillirt man den Tolubalsam mit Wasser, so geht das Tolen, $C_{20} H_{16}$, als ein farbloses Oel von 0,858 specif. Gewicht und 154 bis 160° Siedepunkt über. Die Zimmtsäure lässt sich mit kohlensaurem Natron ausziehen und das zurückbleibende Harz mittelst Alkohol trennen. Das in Alkohol (und in Aether) lösliche Harz, $C_{36} H_{19} O_8$, ist braun, durchscheinend, brüchig in der Kälte, schmilzt bei 60°. Der in Alkohol (und in Aether) unlösliche Theil des Harzes, $C_{36} H_{20} O_{10}$, ist bräunlich gelb, schmilzt erst über 100°. Letzteres Harz soll durch Oxydation aus ersterem entstehen.

Destillirt man den Tolubalsam für sich, so entsteht Toluol, $C_{14} H_8$ (382).

### Benzoëharz.

788. Das aus *Styrax Benzoïn* auf Sumatra, Borneo, Siam gewonnene Benzoëharz enthält neben einem flüchtigen Oel Benzoësäure, häufig auch Zimmtsäure, und drei verschiedene Harze.

Durch Auskochen mit kohlensaurem Natron erhält man Benzoësäure, Zimmtsäure und Gammaharz gelöst, der Rückstand giebt an Aether Alphaharz ab, während Betaharz ungelöst bleibt.

Das Alphaharz ist löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Steinöl; auch Kalilauge nimmt es auf.

Das Betaharz, welches man durch Auflösen in kochendem Weingeist reinigt, löst sich auch in Kali; überschüssiges Kali fällt es wieder aus.

Das Gammaharz wird durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung mit Benzoësäure gemengt erhalten und durch Auskochen mit Wasser davon befreit. Es ist dunkelbraun; mit essigsaurem Bleioxyd giebt es in alkoholischer Lösung einen Niederschlag.

## Guajacharz.

789. Es stammt von dem in Westindien wachsenden Baum *Guajacum officinale* ab. Es kommt in verschieden geformten, meist gelblich-braunen Stücken im Handel vor, die hart, spröde und glasglänzend sind.

Man hat darin verschiedene Harze, sowie eine eigenthümliche krystallisirbare Säure, die Guajacsäure, $HO \cdot C_{12}H_7O_5$, nachgewiesen. Diese Säure wird durch Alkohol aus dem Harz aufgelöst, an Baryt gebunden in Wasser gelöst, und zuletzt mit Schwefelsäure abgeschieden. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und sublimirt ohne Zersetzung.

Eine andere in Wasser unlösliche Säure, die Guajacharzsäure, $C_{40}H_{26}O_8$, erhält man, wenn Guajacharz mit Kalkmilch ausgekocht und der Rückstand mit Weingeist behandelt wird. Die beim Verdunsten des Weingeistes hinterbleibende Säure löst man in warmer concentrirter Natronlauge, worauf beim Erkalten guajacharzsaures Natron, $C_{40}H_{24}Na_2O_8$, auskrystallisirt, woraus durch Salzsäure die reine Säure abgeschieden wird. Sie bildet farblose, spröde Nadeln, schmilzt bei 77°, und giebt bei langsamer Destillation ein Gemenge von Guajacol und Pyroguajacin. Sie wird durch Chlor nicht gebläut.

Das Guajacharz besitzt die charakteristische Eigenschaft, durch oxydirende Einflüsse sich blau zu färben. Dies geschieht besonders leicht beim Schütteln der alkoholischen Lösung mit Luft, welche vorher mit einem chemisch erregenden Stoff in Berührung gebracht wurde, z. B. mit Phosphor, oder auch

durch den Einfluss des Lichtes, der Elektricität, sowie ohne Luftzutritt durch Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Goldoxyd, Silberoxyd, alle Hyperoxyde, selbst durch organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln. Man kennt den Bestandtheil des Guajacharzes, welcher die Ursache der blauen Färbung ist, noch nicht für sich.

790. Bei der trocknen Destillation des Guajacharzes, wobei neben Wasser ölartige Körper übergehen, während ein verkohlter Rückstand bleibt, entstehen verschiedene Producte, von welchen einige jetzt genauer untersucht sind. Rectificirt man das überdestillirte Oel, so geht zuerst ein leichtes Oel (Guajacen) über, später kommt ein schweres, dickflüssiges Oel (Guajacol), und zuletzt ein krystallinischer Körper (Pyroguajacin).

Guajacen: $C_{10}H_8O_2$. Man erhält es durch wiederholte Destillationen, zuletzt über Aetzkalk, rein. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch, die bei 118° siedet. Sein specif. Gewicht ist 0,874. Es ist dem Angelikaaldehyd isomer, giebt aber bei der Oxydation keine Angelikasäure.

Das sogenannte Guajacol ist ein Gemenge zweier homologer Stoffe, die wir als Alphaguajacol und Betaguajacol unterscheiden. Beide lassen sich durch fractionirte Destillation von einander trennen.

Alphaguajacol, $C_{14}H_8O_4$. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,119 specif. Gewicht, die bei etwa 205° siedet; ihre Dampfdichte beträgt 4,49. Es ist in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Es löst sich leicht in Kalilauge und vereinigt sich überhaupt mit Basen zu an der Luft leicht sich färbenden Verbindungen.

Betaguajacol, $C_{16}H_{10}O_4$. Dieser Körper ist auch in dem Kreosot aus Buchenholztheer enthalten, woraus er sich leicht isoliren lässt. In einem mit Wasserstoffgas gefüllten Kolben bringt man Kreosot mit Kalihydrat in der Wärme zusammen, lässt die Lösung in Aether fliessen und presst das hierbei sich abscheidende krystallinische Kalisalz aus. Man zersetzt dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure, wäscht das hierbei sich abscheidende Oel mit Wasser und rectificirt es.

In derselben Weise stellt man das Betaguajacol aus dem Product der trocknen Destillation des Guajacharzes dar. Es ist farblos, stark lichtbrechend, von 1,089 specif. Gewicht bei 13°, und siedet bei 219°. In verdünntem Zustande ist sein

Geruch angenehm, an Perubalsam erinnernd. In Wasser ist es unlöslich, mischbar mit Alkohol, Aether, Eisessig und Kalilauge. Silberlösung reducirt es beim Erwärmen spiegelnd. Man kennt zwei Kaliverbindungen desselben, die man durch Zusammenbringen des Oels mit festem Kalihydrat oder einer alkoholischen Kalilauge krystallinisch darstellen kann; ein neutrales Salz, $C_{16}H_9KO_4$, und ein saures Salz, $C_{16}H_9KO_4 + C_{16}H_{10}O_4$, beide in farblosen Nadeln oder Blättern krystallisirend. Nur ersteres ist vollständig in Wasser löslich. Beim Zusammenbringen des Oels mit Ammoniak erhält man das Ammoniaksalz, $2C_{16}H_{10}O_4 + NH_3$, in farblosen Krystallblättern, die an der Luft leicht das Ammoniak verlieren.

Das Guajacol ist seiner Formel nach dem Furfurol (286) homolog; sein chemisches Verhalten gleicht aber weit mehr dem der Nelkensäure (779) als dem des Furfurols.

Das Pyroguajacin ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 183° und sublimirt in höherer Temperatur, ähnlich wie Benzoësäure. In Wasser ist es unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Seiner Zusammensetzung entspricht nahezu die Formel $C_{38}H_{22}O_6$.

## Copal, Elemiharz.

791. Der Copal wird aus verschiedenen Bäumen (besonders *Hymenaea*) in Ostindien und Westindien gewonnen; auch kommt afrikanischer Copal im Handel vor.

Es ist ein gelbliches bis bräunliches, durchscheinendes hartes Harz von muscheligem Bruch und 1,05 bis 1,14 specif. Gewicht, ohne Geruch und Geschmack. Absoluter Alkohol löst es nur schwierig, leichter nachdem es gepulvert längere Zeit der Luft ausgesetzt oder geschmolzen war. In Aether schwillt es erst auf und löst sich dann; die aufgequollene Masse lässt sich mit heissem Alkohol vermischen, wodurch man am leichtesten den Copalfirniss erhält.

Man hat fünf verschiedene Harze aus dem Copal abgeschieden, indem man denselben mit mehr oder weniger starkem Weingeist und mit alkoholischer Kalilösung behandelte. Die Verschiedenheit der so dargestellten Stoffe und ihre Eigenthümlichkeit ist aber nicht nachgewiesen.

Elemiharz (von *Amyris elemifera*) und Animeharz gleichen dem Copal in manchen Stücken.

Das Elemiharz enthält indessen ein zu den Camphenen

gehöriges ätherisches Oel (Elemiöl) und ist daher in frischem Zustande weich, wird aber bald härter. Es zeigt einen balsamischen Geschmack und gewürzhaften Geruch. In Alkohol löst es sich leicht, aus der warmen Lösung krystallisirt ein Theil wieder aus. Dieser in kleinen weissen Krystallen sich abscheidende Theil, Amyrin, ist neutral, schmilzt bei 174° und hat eine durch die Formel $C_{40} H_{84} O$ darstellbare Zusammensetzung. Das unkrystallinische Harz ist viel leichter in Alkohol löslich und reagirt sauer.

## Gummilack.

792. Das Weibchen der Lackschildlaus (*Coccus Lacca*), welches in Ostindien auf verschiedene Bäume und Sträucher, z. B. *Ficus religiosa* und *indica*, seine Eier legt, verursacht durch einen Stich in die Rinde der Bäume das Ausfliessen eines Saftes, welcher das Insect und die Eier einschliesst. Der erhärtete Saft wird mit den Zweigen abgebrochen und heisst Stocklack, oder er wird durch Abklopfen für sich gewonnen (Körnerlack). Wird er geschmolzen und ausgegossen, so bildet er den gewöhnlichen Schellack. Beim Erwärmen schmilzt er leicht; er löst sich leicht und vollkommen in Weingeist auf, sowie auch in Salzsäure und Essigsäure, unvollständig in Aether. In Alkalien löst er sich, indem diese ihre Reaction verlieren. Durch Chlorgas wird er in dieser Lösung entfärbt und es schlägt sich gebleichter Schellack nieder.

Der Schellack ist ein Gemenge vieler Stoffe; ausser Farbstoff, verschiedenen Harzen und Wachs enthält er auch fette Säuren.

## *Asa foetida.*

793. Dieses in röthlichen, höchst widrig riechenden Massen im Handel vorkommende Gummiharz wird durch Einschnitte in die Wurzel von *Ferula Asa foetida* gewonnen. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, von dem es den Geruch hat, Harz und Gummi. Destillirt man es mit Wasser, so geht ein hellgelbes Oel mit den Wasserdämpfen über, das bei 135° unter Zersetzung siedet. Es enthält entweder Schwefelallyl, oder geht wenigstens leicht, z. B. bei Zusatz von Sublimat, in Schwefelallylverbindungen über.

Andere Gummiharze, wie *Gummi ammoniacum*, Gummi-

gutt, Myrrhe, Galbanum, enthalten in ähnlicher Weise ätherisches Oel, Harz, Gummi und zuweilen noch Farbstoff. In chemischer Beziehung sind sie noch unbekannt.

## Kautschuk, Gutta-Percha.

794. Beide Stoffe stehen den ätherischen Oelen und den Harzen nahe, obgleich sie weder zu der einen noch zu der anderen Abtheilung gerechnet werden können. Sie kommen in den Milchsäften vieler Pflanzen, besonders der Euphorbiaceen, Urticeen, Sapoteen, vor, wahrscheinlich nicht in gelöster Form, sondern nur fein zertheilt. Wird der Saft in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, so erhärtet er und verwandelt sich zuletzt in eine mehr oder weniger zähe oder elastische Masse.

Kautschuk (*Gummi elasticum*) wird aus *Siphonia elastica*, *Ficus elastica* durch Einschneiden und Trocknen des ausfliessenden Milchsaftes entweder über thönernen Formen oder auf Brettern gewonnen.

Der frische Saft reagirt sauer; vermischt man ihn mit Wasser und lässt ihn in einem hohen Gefäss ruhig stehen, so scheidet sich das Kautschuk auf der Oberfläche ab und kann durch Waschen mit Wasser rein erhalten werden. Auch aus käuflichem Kautschuk lässt sich ein reiner Stoff darstellen, wenn man denselben in Chloroform löst und durch Zusatz von Alkohol fällt. Das Kautschuk gleicht alsdann im Aussehen dem arabischen Gummi, und hat ein specif. Gewicht von 0,96; in der Kälte ist es hart, doch nicht spröde, in der Wärme aber weich und höchst elastisch; bei 200° schmilzt es unter Veränderung seiner Eigenschaften und zersetzt sich in höherer Temperatur vollständig unter Verflüchtigung. Es klebt leicht aneinander, besonders zwei frische Schnitte. In Wasser und Weingeist ist es ganz unlöslich, in Aether und Steinöl quillt es auf und löst sich zum Theil; in Terpentinöl und anderen Oelen, am besten aber in Steinkohlentheeröl, Kautschuköl, sowie in Chloroform löst es sich auf und hinterbleibt beim Verdunsten der letzteren unverändert in seinen Eigenschaften. Das bis zum Schmelzen erhitzte Kautschuk bleibt weich und klebrig, auch in niederer Temperatur. Die Zusammensetzung des Kautschuks entspricht der Formel $C_8H_7$. Sein Molekül ist unbekannt.

Bei dem Erhitzen des Kautschuks zum Kochen destillirt ein Oel über (Kautschuköl), das nach Reinigung mit Kalkmilch und Kohle farblos, unangenehm riechend, von 0,680 specif.

Gewicht ist. Es ist ein Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe und beginnt bei 34° zu sieden; doch steigt die Temperatur allmälig bis über 315°.

Eine merkwürdige Veränderung erleidet das Kautschuk, wenn es mit Schwefel behandelt wird, indem es dadurch die Fähigkeit erhält, auch bei sehr niedriger Temperatur weit elastischer zu sein, als das Kautschuk bei gewöhnlichen Umständen. Man hat dasselbe vulkanisirtes Kautschuk genannt. Es enthält etwa 10 Proc. Schwefel und ist in Chloroform, Terpentinöl u. s. w. unlöslich. Man gewinnt dasselbe in verschiedener Weise, durch Eintauchen von Kautschuk in geschmolzenen Schwefel, oder besser in eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel.

Guttapercha. Dieser dem Kautschuk ähnliche Stoff wird in Ostindien (Malacca, Borneo) von einem der Familie der Sapoteen angehörigen Baum in ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, fest, wenig elastisch, in der Wärme des kochenden Wassers weich, biegsam und leicht zu formen. Er löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und anderen Oelen auf und wird daraus durch Zusatz von Alkohol oder Aether gefällt.

Die Guttapercha ist ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs von der Formel der Camphene, $C_{20}H_{16}$, mit sauerstoffhaltigen, harzartigen Körpern, die wahrscheinlich durch Oxydation des ersteren entstehen. Der Kohlenwasserstoff lässt sich in kochendem Aether auflösen und scheidet sich beim Erkalten beinahe vollständig als weisses Pulver ab; schon unter 100° schmilzt dieses zu einer durchsichtigen Masse zusammen.

## Fossile Harze.

795. In den Braunkohlen, dem Torf oder überhaupt in fossilen Pflanzen findet man stets Stoffe, welche mit den Harzen grosse Aehnlichkeit haben, sowie aber auch andere flüchtige und sauerstofffreie Stoffe, welche man gleichwohl als fossile Harze gewöhnlich bezeichnet. Wir wollen einige davon kurz beschreiben.

Bernstein. Der Bernstein ist ein fossiles Harz, welches besonders an der Ostseeküste gefunden wird, theils in dem

angeschwemmten Sande, theils im Meer; er kommt aber auch in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes vor.

Er ist hart, spröde, glänzend, von muscheligem Bruch, farblos bis gelbbraun gefärbt, von 1,07 specif. Gewicht. Er ist geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen (bei 280°), indem er sich zersetzt, einen aromatischen Geruch.

In Wasser ist er unlöslich; Alkohol, Aether, Terpentinöl lösen wenig davon; nach dem Schmelzen ist er dagegen leicht in Alkohol und Terpentinöl löslich und kann zu Firnissen verwendet werden.

Der Bernstein ist ein Gemenge von Bernsteinsäure, einem flüchtigen Oel und in Alkohol löslichem Harz, mit einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Bernsteinbitumen. Bei der trocknen Destillation geht die Bernsteinsäure nebst einem Oel über, während das veränderte Bernsteinbitumen zurückbleibt.

Ozokerit hat man einen in der Moldau und auch in den Steinkohlen von Newcastle vorkommenden Stoff genannt, der braun gefärbt ist, blättrige Structur und muscheligen Bruch besitzt. In Alkohol und Aether löst er sich wenig, leicht in Terpentinöl und fetten Oelen. Er schmilzt bei 60° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Seine Zusammensetzung entspricht dem Verhältniss CH.

Fichtelit (Tekoretin) ist ein Kohlenwasserstoff, der in fossilem Fichtenholz (z. B. bei Redwitz am Fichtelgebirge, Utznach und Holtegaard) gefunden wird. Er krystallisirt in monoklinometrischen Tafeln, schmilzt bei 46° und ist bei etwa 360° unzersetzt flüchtig. Er löst sich leicht in Aether, weniger in Alkohol. Seine Zusammensetzung entspricht dem Verhältniss $C_8 H_7$.

Xyloretin: $C_{40} H_{34} O_4$. Fossiles Fichtenholz in den Mooren von Holtegaard in Dänemark enthält einige krystallisirte Kohlenwasserstoffe und ist von einem harzartigen Stoff durchdrungen, den man mit Alkohol ausziehen kann. Letzterer lässt sich beim Verdunsten gleichfalls in Krystallen erhalten; er ist farblos und vereinigt sich mit Basen. Er schmilzt bei 165°. Man hat ihn Xyloretin genannt. Auch in anderem fossilen Fichtenholz hat man ähnliche Stoffe gefunden.

Die krystallisirten Kohlenwasserstoffe, welche das Xyloretin begleiten, hat man Tekoretin und Phylloretin genannt. Ersteres ist mit dem Fichtelit, letzteres mit Reten (770) identisch.

Zu den fossilen Harzen kann man auch das Bitumen und den Asphalt rechnen, kohlenstoffreiche, schwarze oder braune Stoffe, welche auf der Erde sehr verbreitet vorkommen, namentlich in der Nähe von Steinkohlenlagern. Allgemein bekannt ist der Asphalt des todten Meeres. Sie sind theils fest, theils mehr flüssig oder weich; sie geben bei der Destillation flüchtige Oele (Petrolen) und hinterlassen viel Kohle im Rückstand. In Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen sie sich zum Theil auf.

# XII. Thierstoffe.

796. Wir haben schon eine Anzahl der dem Thierorganismus eigenthümlich angehörigen Stoffe kennen gelernt; so wurden unter den Bestandtheilen des Harns der Harnstoff, die Hippursäure, das Kreatinin und Xanthin schon beschrieben; von den Bestandtheilen der Fleischflüssigkeit haben wir schon das Kreatin, das Sarkin, die Milchsäure, den Inosit angeführt. Es bleibt aber noch eine Anzahl von Stoffen übrig, welche sich den früheren Abtheilungen nicht unterordnen lassen und zum Theil eigene, wohl charakterisirte Gruppen bilden. Wir haben sie hier unter der Bezeichnung Thierstoffe zusammengefasst, obwohl ein Theil derselben (die eiweissartigen Stoffe) ausser in Thieren auch in Pflanzen vorkommt, weil sie in den Thieren besonders charakterisirt sind.

## Harnsäure und Zersetzungsproducte derselben.

797. Die Harnsäure zeigt durch die aus ihr darzustellenden Zersetzungsproducte, dass sie als eine gepaarte Harnstoffverbindung betrachtet werden kann, deren genauere Constitution, trotz vielfacher Untersuchungen, welche eine grosse Anzahl wichtiger Verbindungen kennen lehrten, doch noch wenig aufgeklärt ist.

Harnsäure: $2HO \cdot C_{10}H_2N_4O_4 = \left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_4H_2O_2 \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N_2 \\ O_2 \end{matrix}$

798. Die Harnsäure ist ein allgemeiner Bestandtheil des Harns der meisten Thiere, namentlich aller höher organisirten, doch tritt sie vorzugsweise bei den Fleisch- und Körnerfressern auf, während sie in dem Harn der Grasfresser zum Theil durch Hippursäure ersetzt ist. Die Harnsäure scheidet sich aus dem Harn oft schon beim Erkalten ab, oder erst nach Zusatz einer Mineralsäure; in der Harnblase selbst setzt sich öfters ein Theil der Harnsäure ab und giebt so zur Entstehung von Blasensteinen Veranlassung. Sie findet sich auch im Guano, in der Lunge und in krankhaften Zuständen in den Gelenken sowie im Fleisch abgelagert.

Man stellt die Harnsäure am besten aus den Schlangenexcrementen dar (die vorzugsweise aus harnsaurem Ammoniak bestehen), indem man diese mit verdünnter Kalilauge zum Sieden erhitzt und in die Lösung Kohlensäure einleitet. Es schlägt sich hierbei saures harnsaures Kali (ein sehr schwer lösliches Salz) als ein körniges weisses Pulver nieder, welches man abfiltrirt und durch Eintragen in verdünnte kochende Salzäure zerlegt.

Die Harnsäure wird hierbei als ein weisses, lockeres, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver erhalten. Sie ist geruch- und geschmacklos, reagirt aber sauer; löst sich in etwa 1800 Thln. siedendem und in 14,000 Thln. kaltem Wasser. In Alkohol und in Aether ist sie ganz unlöslich. Aus dem Harn durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden, krystallisirt sie gewöhnlich in grösseren Prismen.

Dampft man die Lösung von Harnsäure in Salpetersäure, die unter Aufbrausen stattfindet, zur Trockne, so bleibt ein röthlich gefärbter Rückstand, der mit Ammoniak sich purpurroth färbt (Murexidreaction).

Die Harnsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze, wovon nur die Alkali- und Erdalkalisalze bekannt sind, enthalten 2 Aeq. Basis, die sauren 1 Aeq. Basis. Erstere sind im Allgemeinen leichter löslich als letztere, werden aber schon durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Das neutrale harnsaure Kali, $2KO \cdot C_{10}H_2N_4O_4$, wird durch Sättigen von Kalilauge mit Harnsäure, und Abdampfen

bei abgehaltener Luft in feinen Krystallnadeln erhalten, die in 44 Thln. kalten Wassers löslich sind und alkalisch reagiren. Durch Einleiten von Kohlensäure fällt aus der Lösung dieses Salzes zweifach-harnsaures Kali, $KO . HO . C_{10} H_2 N_4 O_6$, welches in 800 Thln. kalten Wassers sich löst und neutral reagirt. Aehnlich verhält sich das Natronsalz.

Das zweifach-harnsaure Ammoniumoxyd, $NH_4O . HO . C_{10} H_2 N_4 O_6$, erhält man durch Uebergiessen von Harnsäure mit wässerigem Ammoniak in feinen nadelförmigen Krystallen, die erst in 1600 Thln. kalten Wassers löslich sind. Dieses Salz bildet den Hauptbestandtheil der Schlangenexcremente und scheidet sich oft als Harnsediment ab. Von den Erdalkalisalzen ist das saure Kalksalz am leichtesten löslich, nämlich in 600 Thln. kaltem Wasser.

---

## Verwandlungen der Harnsäure.

799. Erhitzt man Harnsäure, so entweicht viel kohlensaures Ammoniak, Blausäure, Cyansäure u. s. w., und es bleibt eine stickstoffhaltige Kohle. Mit Kalihydrat geschmolzen, wird sie unter Entwickelung von Ammoniak in Oxalsäure verwandelt, beim längeren Kochen mit verdünnter Kalilauge nimmt sie 6 Aeq. Wasser auf und geht in Uroxansäure, $2HO . C_{10} H_8 N_4 O_{10}$, über, die, durch Salzsäure abgeschieden, in farblosen Prismen niederfällt.

Durch Oxydationsmittel, namentlich durch Salpetersäure oder wässeriges Chlor, entsteht aus der Harnsäure eine Reihe merkwürdiger Körper; als erstes Product tritt hierbei Alloxan, $C_8 H_2 N_2 O_8$, auf, während Harnstoff austritt:

$$C_{20} H_4 N_4 O_6 + 2HO + 2O = C_8 H_2 N_2 O_8 + C_2 H_4 N_2 O_2.$$

Die hierbei aus der Salpetersäure entstandene salpetrige Säure setzt sich mit einem Theil des Harnstoffs in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser um:

$$C_2 H_4 N_2 O_2 + 2NO_3 = C_2 O_4 + 4N + 4HO.$$

Das Alloxan selbst erleidet durch fortgesetzte Einwirkung des Sauerstoffs eine weitere Oxydation zu Parabansäure, $C_6 H_2 N_2 O_6$, und Kohlensäure:

$$C_8 H_2 N_2 O_8 + 2O = C_6 H_2 N_2 O_6 + C_2 O_4.$$

Alloxan und Parabansäure geben weitere Verwandlungs-

producte, die einander zum Theil entsprechen. Beide nehmen beim Zusammenkommen mit Basen in der Kälte 2 Aeq. Wasser auf und verwandeln sich, das Alloxan in Alloxansäure, die Parabansäure in Oxalursäure:

$$C_8H_2N_2O_8 + 2HO = C_8H_4N_2O_{10} \text{ Alloxansäure,}$$
$$C_6H_2N_2O_6 + 2HO = C_6H_4N_2O_8 \text{ Oxalursäure.}$$

Durch Kochen mit stärkeren Basen spalten sich diese Säuren, unter abermaliger Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, in Harnstoff und stickstofffreie Säuren:

$C_8H_4N_2O_{10} + 2HO = C_2H_4N_2O_2 + C_6H_2O_{10}$ (Mesoxalsäure),
$C_6H_4N_2O_8 + 2HO = C_2H_4N_2O_2 + C_4H_2O_8$ (Oxalsäure).

Alloxan und Parabansäure nehmen bei der Einwirkung von Reductionsmitteln Wasserstoff auf und geben hierbei als Endproducte:

(Alloxan) $C_8H_2N_2O_8 + 2H = C_8H_4N_2O_8$ (Dialursäure)
(Parabansäure) $C_6H_2N_2O_6 + 2H = C_6H_4N_2O_6$ (Allantursäure?)

Alloxan und Dialursäure vereinigen sich mit einander zu Alloxantin (ähnlich wie Chinon und Hydrochinon zu grünem Hydrochinon); man kennt auch ein entsprechendes Product der Parabansäure:

$$\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{C_8H_4N_2O_8}_{\text{Dialursäure}} = \underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin}} + 2HO$$

$$\underbrace{C_6H_2N_2O_6}_{\text{Parabansäure}} + \underbrace{C_6H_4N_2O_6}_{\text{Allantursäure (?)}} = \underbrace{C_{12}H_4N_4O_{10}}_{\text{Oxalantin}} + 2HO$$

Bei unvollständiger Einwirkung der Reductionsmittel verwandeln sich daher Alloxan in Alloxantin, Parabansäure in Oxalantin.

Ausser den angeführten Verwandlungen beschreiben wir noch einige weitere einzeln.

$$\text{Alloxan: } C_8H_2N_2O_8 = \left.\begin{matrix}C_6O_6\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$$

800. Man erhält das Alloxan, indem man in Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht nach und nach Harnsäure einträgt, welche sich anfangs unter Wärmeentwickelung und Aufbrausen auflöst, bis die Lösung gesättigt ist, worauf sich bald Krystalle von Alloxan abscheiden, die man durch einen mit Asbest verstopften Trichter abfiltrirt. Man versetzt die Salpetersäure von Neuem mit Harnsäure und erhält dadurch eine neue Menge von

Alloxan. Auch durch Behandlung von Harnsäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhält man Alloxan. Löst man die Krystalle von Alloxan in warmem Wasser auf, so krystallisirt bei dem Erkalten wasserhaltiges Alloxan mit 8 Aeq. Krystallwasser in grossen wasserhellen Rhombenoctaëdern. Das Alloxan ist löslich in Wasser, von ekelhaftem Geruch und saurer Reaction; es färbt die Haut roth. Das bei 100° getrocknete Alloxan verliert in einem Strom von Wasserstoffgas bei 150° 2 Aeq. Krystallwasser, färbt sich aber dabei braun.

Eine Lösung von Alloxan giebt auf Zusatz von wenig Blausäure und überschüssigem Ammoniak einen weissen Niederschlag von Oxaluramid (808); man kann hierdurch sehr geringe Mengen von Alloxan in einer Lösung nachweisen. Das Alloxan spaltet sich hierbei durch die Einwirkung von einer Spur Blausäure in Dialursäure, Kohlensäure und Parabansäure, welche letztere mit Ammoniak sich zu Oxaluramid vereinigt:

$$2\,C_8H_2N_2O_8 + 2\,HO = C_8H_4N_2O_8 + C_2O_4 + C_6H_2N_2O_6.$$

801. Mit Barytwasser oder verdünnten Alkalien in Berührung geht das Alloxan in Alloxansäure über, welche 2 Aeq. Wasser mehr enthält. Zur Darstellung dieser Säure versetzt man Alloxan mit Chlorbariumlösung und fügt bei gelinder Wärme Kalilauge zu, bis der Niederschlag bleibend zu werden anfängt, worauf sehr rasch alloxansaurer Baryt, $2\,BaO \cdot C_8H_2N_2O_8$, in weissen perlglänzenden Schuppen niederfällt. Durch Zersetzen dieses Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die Alloxansäure frei, die beim Verdunsten in weissen Nadeln krystallisirt. Die Alloxansäure bildet mit 2 Aeq. Basis neutrale, mit 1 Aeq. Basis saure, krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze.

802. Mesoxalsäure: $C_6H_2O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_6O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Kocht man alloxansaure Salze in concentrirter Lösung, so erhält man mesoxalsaure Salze und gleichzeitig Harnstoff:

$$C_8H_4N_2O_{10} + 2\,HO = C_6H_2O_{10} + C_2H_4N_2O_2.$$

So scheidet sich aus der Lösung von alloxansaurem Baryt beim Kochen und Eindampfen mesoxalsaurer Baryt, $2\,BaO \cdot C_6O_8$, in Krystallblättern ab, während die Mutterlauge Harnstoff gelöst behält. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Mesoxalsäure, $2\,HO \cdot C_6O_8$, welche krystallisirbar und sehr sauer ist.

803. Thionursäure. Setzt man zu einer Alloxanlösung zuerst wässerige schweflige Säure und dann kohlensaures Am-

moniak, und lässt nach längerem Kochen erkalten, so scheiden sich perlmutterglänzende vierseitige Krystallschuppen von thionursaurem Ammoniak, $2NH_3 . C_8H_5N_3O_8 . 2SO_2$, aus. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Bleizucker versetzt einen weissen Niederschlag von thionursaurem Bleioxyd, welches, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, freie Thionursäure, $2HO . C_8N_3H_3O_6 . 2SO_2$, liefert, die beim Eindampfen in weissen, sehr sauren Nadeln krystallisirt. Mit 2 Aeq. Basis bildet diese Säure neutrale krystallisirbare Salze, die mit Schwefelsäure übergossen, schweflige Säure entwickeln, und mit Kali schwefligsaures Kali liefern.

Die Thionursäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in Uramil (805) und freie Schwefelsäure:

$$C_8H_5N_3O_8 . 2SO_2 + 2HO = C_8H_5N_3O_6 + 2SO_4H.$$

## Dialursäure: $C_8H_4N_2O_8$.

804. Behandelt man die kochende Alloxantinlösung mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefel ab, und die filtrirte Flüssigkeit enthält Dialursäure gelöst; sie giebt auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak Krystalle von dialursaurem Ammoniak, das, mit Salzsäure zerlegt, freie Dialursäure in farblosen Krystallen abscheidet.

Am leichtesten erhält man dialursaure Salze, wenn man eine Alloxanlösung mit ein paar Tropfen Blausäure versetzt und eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron zufügt. Es scheidet sich hierbei dialursaures Kali oder Natron in körnigen Krystallen ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind; gleichzeitig entsteht oxalursaures Alkali, welches in Wasser gelöst bleibt:

$$2C_8H_2N_2O_8 + 2(KHO_2) = C_8H_3KN_2O_8 + C_6H_3KN_2O_8 + C_2O_4.$$

Die Dialursäure reagirt stark sauer; mit 1 Aeq. Base giebt sie meist schwer lösliche Salze, scheint aber auch mit 2 Aeq. Base Salze zu bilden. An der Luft nimmt sie leicht Sauerstoff auf und geht in Alloxantin über.

805. Uramil (Dialuramid): $C_8H_5N_3O_6 = C_8H_4N_2O_8 + NH_3 - 2HO$. Es scheidet sich beim Kochen der wässerigen Lösung von Thionursäure als ein aus kleinen seideglänzenden Nadeln bestehendes lockeres Pulver ab. Man erhält es auch leicht beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak in wässeriger Lösung, wobei gleichzeitig entstehendes Alloxan gelöst bleibt:

$C_{16}H_4N_4O_{14} + NH_3 . HCl = C_8H_5N_3O_6 + C_8H_2N_2O_8 + HCl$

Das Uramil scheidet sich bei dem Erkalten als ein aus kleinen, seideglänzenden Nadeln bestehendes lockeres Pulver ab. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem. In Ammoniak löst es sich leicht und wird dann an der Luft roth. Durch Salpetersäure wird es in Alloxan und Ammoniak verwandelt:

$$C_8H_5N_3O_6 + 2O = C_8H_2N_2O_8 + NH_3.$$

Das Uramil geht beim Kochen mit cyansaurem Kali in pseudoharnsaures Kali über:

$$C_8H_5N_3O_6 + C_2NKO_2 = C_{10}H_5KN_4O_8$$

Durch Salzsäure wird die Pseudoharnsäure, $C_{10}H_6N_4O_8$, abgeschieden; sie krystallisirt in kleinen Prismen, ist in Wasser schwer löslich und giebt mit 1 Aeq. Metall krystallisirbare, meist schwer lösliche Salze.

### Alloxantin: $C_{16}H_4N_4O_{14} + 6HO$.

806. Das Alloxan wird durch Reductionsmittel, wie Einfach-Chlorzinn, Zink und Salzsäure, am besten aber durch Schwefelwasserstoff (wobei sich Schwefel abscheidet) in Alloxantin verwandelt. Letzteres enthält weniger Sauerstoff als das Alloxan, in welches es wieder durch Oxydationsmittel verwandelt wird. Es entsteht auch unmittelbar aus der Harnsäure, wenn man diese mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Vermischt man Alloxan und Dialursäure in concentrirter Lösung, so fällt sogleich Alloxantin in Krystallen nieder. Das Alloxantin krystallisirt in farblosen, schiefen, vierseitigen Säulen, die in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in kochendem löslich sind. Die Lösung reagirt sauer. Mit Barytwasser giebt sie einen tief violettblauen Niederschlag.

### Murexid: $C_{16}H_5N_5O_{12} + NH_3$.

807. Dieser schöne Körper ist das Ammoniaksalz der Purpursäure, welche ihrerseits als Amidverbindung des Alloxantins betrachtet werden kann:

$C_{16}H_4N_4O_{14} + NH_3 - 2HO = C_{16}H_5N_5O_{12}$ (Purpursäure).

Es entsteht aus dem Dialuramid durch Oxydation:

$$2C_8H_5N_3O_6 + 2O = C_{16}H_5N_5O_{12} . NH_3 + 2HO,$$

ferner durch Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Dialuramid mit Alloxan:

$C_8H_5N_3O_6 + NH_3 + C_8H_2N_2O_8 = C_{16}H_5N_5O_{12} . NH_3 + 2HO$.

Eine warme Lösung, die gleichzeitig Alloxan und Alloxan-

tin enthält, scheidet beim Eintropfen in Ammoniak Murexid ab. Es bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Alloxantin in einem Strom von Ammoniakgas.

Zur Darstellung desselben vermischt man zweckmässig Dialuramid mit sehr verdünntem Ammoniak und fügt allmälig in der Wärme Quecksilberoxyd zu, welches sogleich zu Metall reducirt wird, während die Flüssigkeit intensiv purpurroth sich färbt. Ueberschüssiges Quecksilberoxyd zerstört das Murexid, weshalb man nicht mehr als zur Verwandlung nothwendig ist, hinzubringt.

Das Murexid scheidet sich in goldgrünen Blättchen ab, die wie Cantharidenflügel glänzen, aber ein braunrothes Pulver geben. In Wasser sind sie wenig, mit intensiver Purpurfarbe löslich, unlöslich in Aether und Alkohol. Kali löst sie unter tief indigblauer Färbung, die beim Kochen unter Entwickelung von Ammoniak verschwindet.

Vermischt man das purpursaure Ammoniak in concentrirter Lösung mit Metalllösungen, so erhält man dunkel gefärbte, meist krystallinische Niederschläge von purpursauren Salzen.

Mit Chlorbarium bildet sich z. B. purpursaurer Baryt $C_{16} H_4 Ba N_5 O_{12}$, ein fast schwarzes, in Wasser wenig lösliches krystallinisches Pulver.

Das Murexid wird zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle angewendet.

Säuren zersetzen die purpursauren Salze in der Wärme in Alloxan und Dialuramid.

$$\text{Parabansäure: } C_6 H_2 N_2 O_6 = \left.\begin{matrix} C_4 O_4 \\ C_2 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$$

868. Beim Erhitzen mit Salpetersäure verwandelt das Alloxan sich unter Entwickelung von Kohlensäure in Parabansäure. Man erhält sie jedoch leichter beim Verdunsten einer Lösung von Harnsäure in 8 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure. Sie entsteht ferner aus Guanin und Xanthin bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Sie krystallisirt in farblosen, dünnen Blättchen oder in monoklinometrischen Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, besonders in der Wärme, nicht in Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie und kann, mit Vorsicht, unzersetzt sublimirt werden. Die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd eine Silberverbindung, $C_6 Ag_2 N_2 O_6$, in farblo-

sen, feinen Krystallen ab, deren Menge auf Zusatz von wenig Ammoniak sich noch vermehrt. Vermischt man Parabansäure mit wässerigem Ammoniak, so bildet sich beim Erwärmen oxalursaures Ammoniak:

$$C_6H_2N_2O_6 + 2HO + NH_3 = NH_3 \cdot C_6H_4N_2O_8.$$

Erhitzt man Parabansäure mit Anilin (bei Abschluss von Wasser), so vereinigt es sich damit zu Oxaluranilid:

$$C_6H_2N_2O_6 + C_{12}H_7N = C_{18}H_9N_3O_6.$$

Dieselbe Verbindung, sowie die entsprechende mit Ammoniak, Aethylamin u. a., erhält man aus einer mit wenig Blausäure vermischten Alloxanlösung auf Zusatz von Anilin, Ammoniak, Aethylamin u. a. als unlösliche, pulverförmige Körper abgeschieden, während Kohlensäure entweicht und gleichzeitig entstandenes dialursaures Salz gelöst bleibt. Man hat z. B.:

$$\underbrace{2\,C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + 2NH_3 + 2HO = \underbrace{C_6H_5N_3O_6}_{\text{Oxaluramid}} + NH_3 \cdot \underbrace{C_8H_4N_2O_8}_{\text{Dialursäure}} + C_2O_4$$

Erhitzt man parabansaures Silberoxyd mit Methyljodür in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so entsteht Jodsilber und Dimethylparabansäure, $C_6(C_2H_3)_2N_2O_6$, welche auch als Zersetzungsproduct des Caffeïns (569) erhalten wird.

Die Methylparabansäure, $C_6H(C_2H_3)N_2O_6$, ist als Zersetzungsproduct des Kreatinins erhalten worden (575).

809. Oxalursäure, $C_6H_4N_2O_8$. Kocht man Parabansäure mit Ammoniak, oder übersättigt man eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak und dampft die Lösung ein, so krystallisirt oxalursaures Ammoniak aus, welches, in concentrirter Lösung mit Salzsäure versetzt, die Oxalursäure als ein weisses lockeres Krystallpulver fallen lässt. Die Oxalursäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, reagirt sauer und bildet mit 1 oder 2 Aeq. Basis Salze. Kocht man die Säure für sich oder mit überschüssigen Basen längere Zeit mit Wasser, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff:

$$C_6H_4N_2O_8 + 2HO = C_4H_2O_8 + C_2H_4N_2O_2.$$

Die oxalursauren Alkalisalze lassen sich am leichtesten aus Alloxan durch Zusatz von wenig Blausäure und kohlensaurem Alkali erhalten; die von dem niederfallenden dialursauren Alkali abfiltrirte Flüssigkeit liefert sie beim Verdunsten in Kry-

stallen. Das Baryt- und das Kalksalz sind in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in der Wärme.

Die Oxalursäure kann als mit Harnstoff gepaarte Oxalsäure betrachtet werden.

810. Oxalantin (Leucotursäure), $C_{12}H_4N_4O_{10}=2(C_6H_2N_2O_6) + H_2 - 2HO$. Es entsteht aus Parabansäure bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascenti*; es tritt auch als Zersetzungsproduct der Alloxansäure beim Kochen mit Wasser auf.

Man übergiesst Parabansäure mit verdünnter Salzsäure und setzt metallisches Zink zu, worauf nach einiger Zeit farblose Krystalle der Zinkverbindung von Oxalantin sich abscheiden, die man durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das Oxalantin bildet kleine harte Krystalle, die in Wasser nur schwer, nicht in Alkohol löslich sind. Durch Salpetersäure erleidet es keine Veränderung. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich leicht und beim Abdampfen krystallisiren oxalursaure Salze. Wahrscheinlich entsteht hierbei eine wasserstoffreichere Verbindung (Lantanursäure):

$$C_{12}H_4N_4O_{10} + 4HO = C_6H_4N_2O_8 + C_6H_4N_2O_6.$$

811. Lantanursäure (Allantursäure): $C_6H_4N_2O_6$. Sie entsteht, neben Allantoïn, bei der Behandlung von Harnsäure in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium, sowie aus Allantoïn beim Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure neben Harnstoff:

$$C_8H_6N_4O_6 + 2HO = C_6H_4N_2O_6 + C_2H_4N_2O_2.$$

Man dampft letztere Lösung ein und fügt Alkohol zu, der die Säure ungelöst zurücklässt. Sie ist weiss, unkrystallinisch, zerfliesslich; mit Blei- und Silberlösung bildet sie weisse unlösliche Niederschläge.

## Allantoïn: $C_8H_6N_4O_6$.

812. Dieser in dem Harn der Kälber und des Kuhfötus vorkommende krystallinische Stoff entsteht künstlich aus der Harnsäure durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, z. B. Bleihyperoxyd oder Ferridcyankalium in alkalischer Lösung:

$$C_{10}H_4N_4O_6 + 2O + 2HO = C_8H_6N_4O_6 + 2CO_2.$$

Man stellt es am leichtesten durch Verdunsten des Kälberharns dar. Es krystallisirt in wasserhellen, glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind.

Durch Alkalien wird es beim Kochen, unter Entwickelung von Ammoniak, in Oxalsäure verwandelt:

$$C_8H_6N_4O_6 + 10HO = 2C_4H_2O_8 + 4NH_3.$$

Es löst sich in kohlensauren Alkalien auf, ohne sich damit zu verbinden, vereinigt sich aber mit Silberoxyd zu einer krystallisirbaren Verbindung: $C_8H_5N_4O_5 + AgO$. Es löst Quecksilberoxyd und viele andere Metalloxyde auf, mit denen es zum Theil krystallinische Verbindungen liefert.

Als Endproducte der Oxydation der Harnsäure treten mithin Ammoniak (oder Harnstoff) und Oxalsäure, nebst Kohlensäure auf. Lässt man daher die Zwischenproducte unberücksichtigt, so lässt sich die Zersetzung der Harnsäure durch folgende Gleichungen darstellen:

$$C_{10}H_4N_4O_6 + 2O + 12HO = 2C_4H_2O_8 + 2CO_2 + 4NH_3$$
$$C_{10}H_4N_4O_6 + 4O + 6HO = C_4H_2O_8 + 2CO_2 + 2(C_2H_4N_2O_2)$$
$$C_{10}H_4N_4O_6 + 6O + 8HO = 10CO_2 + 4NH_3.$$

---

## Gallenstoffe.

813. Die in der Gallenblase (oder den Gallengängen) der Thiere sich ansammelnde Flüssigkeit, welche in der Leber bereitet wird, und in dem obersten Theile des Darmes sich mit dem Speisebrei vermischt, ist gelb oder grün gefärbt, durch einen schleimigen Stoff dick und fadenziehend, von schwach alkalischer Reaction und bitterem Geschmack. Sie enthält etwa $^9/_{10}$ Thle. Wasser und $^1/_{10}$ feste Bestandtheile. Letztere sind bei den meisten Thierarten wohl übereinstimmend, doch in verschiedenem Verhältniss gemengt. Ausser Schleim, sind Fette (Glyceride), Lecithin, Cholesterin, Fleischmilchsäure, eine starke Base Cholin, und ein oder mehrere Farbstoffe darin in geringerer Menge enthalten, während die Hauptmasse aus den Alkalisalzen zweier stickstoffhaltigen organischen Säuren besteht, die wir zuerst beschreiben.

### Cholsäure und Choleïnsäure.

814. Behandelt man eingedampfte Ochsengalle mit absolutem Alkohol, so bleibt der Schleim, ein Farbstoff und ein Theil der unorganischen Salze ungelöst zurück, während die

übrigen Gallenstoffe sich lösen. Durch Digeriren mit Thierkohle entfernt man den gelösten Farbstoff und fällt auf Zusatz von Aether eine anfangs zähe, amorphe Masse aus, welche sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt. Die Krystalle sind ein Gemenge der Alkalisalze (hauptsächlich Natronsalze) von Cholsäure und Choleïnsäure. Löst man sie in Wasser auf und setzt verdünnte Schwefelsäure zu, so fällt die Cholsäure krystallinisch nieder, während die Choleïnsäure gelöst bleibt.

815. Cholsäure (Glycocholsäure): $HO \cdot C_{52}H_{42}NO_{11}$. Die Cholsäure bildet farblose, haarfeine Nadeln, die, anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden, so dass sie eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in kochendem, besonders aber in Alkohol, wenig in Aether. Sie reagirt schwach sauer und schmeckt süss. Beim Erwärmen schmilzt sie und zersetzt sich unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt, giebt sie eine intensiv violettroth gefärbte Flüssigkeit.

Die Cholsäure bildet mit den Basen neutral reagirende Salze; die mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber nicht in concentrirten Lösungen von Alkalihydraten oder Salzen; die mit den schweren Metalloxyden sind meist unlöslich in Wasser. Sie krystallisiren nicht, wenn man die Lösungen eindampft, aber durch Zusatz von Aether verwandeln sie sich gewöhnlich in Krystalle.

Man kann das cholsaure Bleioxyd, $PbO \cdot C_{52}H_{42}NO_{11}$, leicht durch Fällen der entfärbten Galle mit einfach-essigsaurem Bleioxyd in farblosen Flocken gewinnen und daraus durch Schwefelwasserstoff die Cholsäure in freiem Zustande darstellen.

Die Cholsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf, und beim Erwärmen scheidet sich ein amorpher Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Dieses Zersetzungsproduct der Cholsäure ist eine schwache Säure, Cholonsäure genannt, die mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz bildet. In ihrer Zusammensetzung ist sie durch 2 Aeq. Wasser von der Cholsäure verschieden; ihre Formel ist nämlich $C_{52}H_{41}NO_{10}$.

Kocht man dagegen die Cholsäure längere Zeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so spaltet sich die zuerst entstandene Cholonsäure in Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, und

stickstofffreie Producte. Anfangs scheint eine schwache Säure, Choloïdinsäure, $C_{48}H_{38}O_8$, zu entstehen, aber bei fortgesetztem Kochen erhält man als Endproduct Dyslysin, $C_{48}H_{36}O_6$. Für die Bildung des letzten Products hat man die Gleichung:

$$C_{52}H_{41}NO_{10} = C_{48}H_{36}O_6 + C_4H_5NO_4.$$

816. Die Choloïdinsäure, $C_{48}H_{38}O_8$, ist eine amorphe, harzartige, leicht schmelzbare Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich ist, weniger in Aether. Sie löst sich in Alkalien auf, bildet aber mit allen anderen Metalloxyden in Wasser unlösliche Salze.

Das Dyslysin, $C_{48}H_{36}O_6$, welches ausser durch Kochen der Gallensäuren mit Salzsäure auch durch Erhitzen von Cholalsäure (817) auf 200° entsteht, ist farblos, amorph, in Alkohol, Wasser und Alkalien unlöslich, löslich in Aether. Digerirt man es längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge, so löst es sich auf, indem es in cholalsaures Kali übergeht.

817. Auch durch Alkalien und alkalische Erdarten wird die Cholsäure zersetzt. Kocht man eine Lösung von Barythydrat mit Cholsäure, so zerfällt dieselbe gleichfalls in Glycocoll und eine stickstofffreie Säure, welche Cholalsäure genannt wurde. Ihre Formel ist $C_{48}H_{40}O_{10}$. Man hat daher die Gleichung:

$$C_{52}H_{43}NO_{12} + 2HO = C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_5NO_4.$$

Die Cholalsäure, $HO \cdot C_{48}H_{39}O_9$, welche sich durch die Elemente von 2 Aeq. Wasser von der Choloïdinsäure unterscheidet, krystallisirt aus Alkohol mit 5 Aeq. Krystallwasser in Octaëdern und Tetraëdern des quadratischen Systems. Sie sind farblos, glasglänzend, zerbrechlich; an trockner Luft verlieren sie Wasser und werden undurchsichtig. Sie schmecken bitter und etwas süss. In kochendem Alkohol sind sie leicht löslich, schwieriger in kaltem; sie lösen sich in 27 Thln. Aether, nicht in Wasser.

Die Cholalsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Salze, mit den Erdalkalien schwerlösliche, mit den übrigen Oxyden meist unlösliche Salze.

Die Cholsäure entspricht hiernach in ihrer Zusammensetzung der Hippursäure und lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Cholalsäure und Glycocoll ansehen.

818. Choleïnsäure (Taurocholsäure), $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$. Nachdem man die Cholsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus der Lösung der Galle gefällt hat, bleibt die Choleïnsäure zurück, die sich am besten auf folgende Weise isoliren lässt. Man versetzt die frische Galle mit einfach-essigsaurem Blei-

oxyd, wodurch neben Farbstoff und Schleim cholsaures Bleioxyd niederfällt, setzt hierauf etwas basisch-essigsaures Bleioxyd zu, um die Cholsäure noch vollständiger zu fällen, und schlägt endlich die Choleïnsäure durch basisch-essigsaures Bleioxyd und Ammoniak nieder. Der Niederschlag liefert bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Choleïnsäure in freiem Zustande. Sie reagirt sauer, schmeckt bittersüss, zersetzt sich aber beim Eindampfen der Lösung, so dass der Rückstand in Wasser nicht mehr vollständig löslich ist. In Verbindung mit Alkalien ist die Choleïnsäure beständiger; sie lässt sich alsdann ohne Zersetzung kochend eindampfen. Die Alkalisalze derselben schäumen in wässeriger Lösung wie Seifenwasser; sie werden durch kein Metallsalz gefällt, ausser durch basisch-essigsaures Bleioxyd, obwohl auch dadurch unvollständig. Die Choleïnsäure zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien in Cholalsäure und Taurin, $C_4H_7NO_6S_2$:

$$C_{52}H_{45}NO_{14}S_2 + 2HO = C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_7NO_6S_2.$$

Sie besitzt daher eine ähnliche Constitution wie die Cholsäure; nur enthält sie an der Stelle des Glycocolls Taurin. Man hat daher die Cholsäure auch Glycocholsäure, die Choleïnsäure dagegen Taurocholsäure genannt.

819. Das Taurin, $C_4H_7NO_6S_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\S_2O_2\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\N\end{matrix}$, wird am leichtesten aus roher Galle (z. B. Ochsengalle) erhalten, wenn diese mit Salzsäure längere Zeit gekocht wird, worauf man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Dyslysin abfiltrirt, eindampft und mit Weingeist versetzt, welcher das Taurin ausfällt, während das Chlornatrium und das gleichzeitig entstandene salzsaure Glycocoll gelöst bleiben. Das Taurin wurde auch in dem Lungengewebe, sowie in den Muskeln der Mollusken gefunden, und lässt sich durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 200° künstlich darstellen (410):

$$NH_3 . C_4H_6O_8S_2 = C_4H_7NO_6S_2 + 2HO.$$

Die chloräthylschweflige Säure (410) giebt beim Erwärmen mit wässerigem Ammoniak auf 100° ebenfalls Taurin:

$$C_4H_5ClS_2O_6 + NH_3 = C_4H_7NS_2O_6 + HCl.$$

Das Taurin bildet grosse, säulenförmige Krystalle des monoklinometrischen Systems; sie sind farblos, durchsichtig, ohne Reaction und Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem, in Alkohol und Aether unlöslich. Das Taurin löst Bleioxyd und Silberoxyd auf und scheint auch mit anderen

Metalloxyden lösliche Salze zu bilden. Es ist durch Säuren nicht zersetzbar und kann mit concentrirter Salpetersäure gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt es Ammoniak und Wasserstoff, während das Kali mit schwefliger Säure und Essigsäure sich verbindet:

$$C_4H_7NO_6S_2 + 3KO + HO = KO.C_4H_3O_3 + 2(KO.SO_2) + NH_3 + 2H.$$

Durch salpetrige Säure wird es in Isäthionsäure verwandelt:

$$C_4H_7NO_6S_2 + NO_3 = C_4H_6S_2O_8 + HO + 2N.$$

Eine mit Taurin isomere Verbindung erhält man aus Aldehyd und zweifach-schwefligsaurem Ammoniak in Krystallen: $C_4H_4O_2 + 2SO_2.NH_3 = C_4H_7NO_6S_2$. Sie zerfällt aber leicht wieder in Aldehyd und schweflige Säure.

820. Die Galle der meisten Wirbelthiere, soweit sie untersucht ist, enthält dieselben Säuren, aber in verschiedenem Verhältniss gemengt. Da nur die Choleïnsäure Schwefel enthält, so giebt der Schwefelgehalt der durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigten Galle ein gutes Mittel zur Bestimmung des Verhältnisses von Choleïnsäure und Cholsäure ab. Das reine choleïnsaure Natron enthält etwa 6 Proc. Schwefel; dieselbe Menge findet sich in der Galle der Schlangen und Hunde, welche hiernach nur Choleïnsäure enthält. Der Schwefelgehalt der anderen Gallen ist im Durchschnitt: Ochs 3, Kalb 4,9, Wolf 5,0, Huhn 5,0, Fuchs 5,2, Schaf 5,5, Fisch (verschiedene Arten) 5,5 bis 5,6 Proc.

Verschieden von allen anderen bekannten Gallen ist die Schweinegalle, sie enthält nur 0,3 bis 0,4 Proc. Schwefel und giebt mit verdünnten Säuren einen starken Niederschlag. Sie enthält zwei Säuren:

### Hyocholsäure und Hyocholeïnsäure.

821. Die Hyocholsäure, $C_{54}H_{43}NO_{10}$, lässt sich durch Zusatz von Glaubersalz zur wässerigen Lösung der eingedampften und entfärbten Schweinegalle in Verbindung mit Natron fällen, da das hyocholsaure Natron in concentrirten Salzlösungen unlöslich ist. Der mit Glaubersalzlösung ausgewaschene Niederschlag giebt, mit Salzsäure zersetzt, die Hyocholsäure in Gestalt einer farblosen, harzartigen Masse. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether.

Sie reagirt sauer, giebt aber nur mit den Alkalien in Wasser (nicht in Salzlösungen) lösliche Salze, mit den Erdalkalien und schweren Metalloxyden in Wasser unlösliche Salze. In Weingeist sind die meisten Salze löslich. Sie schmecken intensiv bitter, ohne süssen Beigeschmack.

Die Hyocholsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren und Alkalien in ähnlicher Weise wie die Cholsäure, in Glycocoll und stickstofffreie Säuren. Bei der Behandlung mit Baryt oder Kali erhält man neben Glycocoll Hyocholalsäure, $C_{50}H_{40}O_8$:

$$C_{54}H_{43}NO_{10} + 2HO = C_{50}H_{40}O_8 + C_4H_5NO_4.$$

Diese Säure krystallisirt schwierig in kleinen Warzen, sie löst sich leicht in Alkohol, auch in Aether, nicht in Wasser. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser lösliche Salze, die aber durch Zusatz concentrirter Salzlösungen gefällt werden, sowie mit den meisten Metallsalzen Niederschläge geben.

Durch Kochen mit Säuren wird die Hyocholsäure in einen dem Dyslysin ähnlichen und homologen Körper von der Formel $C_{50}H_{38}O_6$ verwandelt, indem Glycocoll frei wird:

$$C_{54}H_{43}NO_{10} = C_{50}H_{38}O_6 + C_4H_5NO_4.$$

Die Hyocholeïnsäure (vermuthlich $C_{54}H_{45}NO_{12}S_2$) ist nur in geringer Menge in der Schweinegalle vorhanden und wurde daher noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Sie zerfällt leicht in Taurin und Hyocholalsäure. Der Schwefelgehalt der gereinigten Schweinegalle beträgt nur 0,4 bis 0,3 Proc., woraus sich ergiebt, dass die schwefelhaltige Säure im Verhältniss zur schwefelfreien Säure etwa wie 1 : 20 Aeq. vorhanden ist.

Cholsäure, Choleïnsäure, Cholalsäure, sowie auch Hyocholsäure wirken circularpolarisirend; sie drehen nach Rechts.

### Lithofellinsäure: $HO . C_{40}H_{35}O_7$.

822. Diese in gewissen orientalischen Bezoaren sich findende Säure steht zu den Gallensäuren in naher Beziehung. Beim Kochen der Bezoare mit Kali löst sie sich auf und wird durch Salzsäure gefällt, und endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen sechsseitigen Prismen krystallisirt erhalten. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, schmilzt bei 204° und erstarrt harzartig. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt, zeigt sie die Gallenreaction. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser, aber nicht in Kalilauge oder Kochsalzlösung, lösliche Salze.

### Oxydationsproducte der Gallensäuren mit Salpetersäure.

823. Behandelt man Cholalsäure, Choloïdinsäure oder Hyocholalsäure mit Salpetersäure, so erhält man dieselben Producte. Beim Kochen findet eine bedeutende Einwirkung statt, die sich aber nur langsam vollendet, so dass man wiederholt neue Salpetersäure zugiessen muss. Mit den Wasserdämpfen entweichen hierbei neben Salpetersäure Essigsäure, Buttersäure, Caprylsäure, Caprinsäure, sowie ein schweres Oel (Nitracrol), welches mit Wasser gewaschen, aber nicht destillirt werden kann. Das Nitracrol ist ein Gemenge von Trinitroform (318) mit einem anderen ölartigen Körper, den man Cholacrol genannt hat. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich Trinitroform-Kali (nitrocholsaures Kali) in Krystallen ab, während man das Cholacrol mit Aether ausziehen kann.

Das Cholacrol ist ein blassgelbes, schweres Oel, von betäubendem, zimmtartigem Geruch, welches gleichfalls schon bei 100° oft unter Verpuffung sich zersetzt, in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Man giebt ihm die Formel $C_8 N_2 H_5 O_{13}$.

Der bei der Behandlung von Choloïdinsäure mit Salpetersäure in der Retorte bleibende Rückstand enthält mehrere Säuren, nämlich Choloïdansäure, Cholesterinsäure und Oxalsäure.

Die Choloïdansäure, $C_{32} H_{24} O_{14}$, scheidet sich beim Erkalten als eine weiche krystallinische Masse ab, während die beiden anderen Säuren in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Durch Auflösen in kochendem Wasser reinigt man die Choloïdansäure; beim Erkalten scheidet sie sich in langen haarförmigen Prismen ab, die zu einer Haut eintrocknen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol löslich. Beim Erhitzen über 100° schmilzt sie und zersetzt sich zuletzt unter Schwärzung. Sie reagirt sauer und bildet mit den Alkalien leicht lösliche unkrystallisirbare Salze, mit den schweren Metalloxyden verbindet sie sich zu flockigen unlöslichen Salzen, die leicht zersetzt werden. Ihr Aequivalent ist daher unbekannt.

Die Cholesterinsäure, $C_{16} H_{10} O_{10}$, erhält man durch Neutralisation der vorhergehenden Mutterlauge mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd, wobei ein Gemenge

von cholesterinsaurem Silberoxyd und oxalsaurem Silberoxyd niederfällt, die man durch Behandlung mit kochendem Wasser trennt. Ersteres Silbersalz löst sich auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Durch Zerlegen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die Cholesterinsäure als eine gummiartige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse, die beim Erhitzen zersetzt wird. Die Alkalisalze und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich und unkrystallisirbar, die Salze der schweren Metalloxyde meist flockige Niederschläge; das Silbersalz, $2\,AgO\,.\,C_{16}H_8O_8$, krystallisirt allein.

### Cholesterin: $C_{52}H_{44}O_2 + 2\,HO$.

824. Das Cholesterin bildet einen nie fehlenden Bestandtheil der Galle, der zuweilen in sehr ansehnlicher Menge darin vorkommt und sich in verschieden gestalteten festen Massen in der Gallenblase absetzt (Gallensteine). Ausserdem findet man das Cholesterin auch in vielen anderen Theilen des thierischen Organismus, namentlich in dem Gehirn, im Eigelb, wenig im Blut, und manchen Secreten. Es ist ferner ein Bestandtheil vieler Pflanzen, und kommt namentlich in den ölreichen Theilen derselben vor. Man hat es z. B. in den Erbsen und anderen Hülsenfrüchten, sowie im Olivenöl nachgewiesen. Kocht man Gallensteine mit Weingeist, so krystallisirt beim Erkalten das Cholesterin in weissen glänzenden rhombischen Blättchen aus, welche bei dem Erwärmen erst Krystallwasser verlieren, hierauf bei 145° schmelzen und bei 360° unverändert destilliren. Es fühlt sich fettig an, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in 9 Theilen kochendem Weingeist und besonders in Aether, Eigenschaften, die es mit den Fetten theilt, weshalb man es früher Gallenfett nannte, obwohl es in seiner Zusammensetzung mit den Fetten nichts gemein hat. Es wird von Alkalien nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure beim Erwärmen unter rother Färbung in Cholesterilin, $C_{52}H_{42}$, verwandelt. Dieses wird in verschiedenen Modificationen erhalten, die sämmtlich gleiche Zusammensetzung besitzen, aber sich durch den Schmelzpunkt, Löslichkeit in Alkohol oder Aether und andere Eigenschaften unterscheiden.

a. Cholesterilin, ist unlöslich in Aether, schmilzt bei 240°; glänzende, weisse Krystallnadeln;

b. Cholesterilin, löslich in Aether, schmilzt bei 255°, krystallisirt in weissen Blättchen;

c. Cholesterilin, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 127°; unkrystallinische harzartige Masse.

Erwärmt man Cholesterin mit Phosphorsäure in concentrirter Lösung, statt mit Schwefelsäure, so erhält man wieder andere Modificationen.

Das Cholesterin verhält sich wie ein einatomiger Alkohol, insofern es mit einbasischen Säuren neutrale, ätherartige Verbindungen giebt. Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren mit Stearinsäure, Buttersäure, Benzoësäure oder Essigsäure auf 200°, so erhält man neutrale, krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwerlösliche Verbindungen, die von unverbundener Säure und Cholesterin sich durch Alkohol befreien lassen. Die Stearinverbindung hat die Formel:

$$C_{88} H_{78} O_4 = C_{36} H_{36} O_4 + C_{52} H_{44} O_2 - 2 H O.$$

Mit Salpetersäure oxydirt, liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure u. a. m., auch die vorhererwähnte (823) Cholesterinsäure. Ein naher Zusammenhang zwischen den Gallensäuren und Cholesterin scheint auch hierdurch angedeutet.

### Cholin, $C_{10} H_{13} N O_2$.

825. Diese starke Base ist nur in sehr geringer Menge in der Galle enthalten; aus der Schweinegalle erhält man sie am leichtesten in folgender Weise. Man fällt durch Zusatz von Salzsäure die Gallensäure aus, dampft die Lösung ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol; die alkoholische Lösung wird abermals eingedampft und mit wenig Schwefelsäure versetzt, nochmals in Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether gefällt. (In der ätherischen Flüssigkeit bleiben Milchsäure und Lecithin gelöst.) Der Niederschlag wird in wässeriger Lösung mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, eingedampft und in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid erhält man Cholin-Platinchlorid, $C_{10} H_{13} N O_2 . H Cl + Pt Cl_2$, in gelben Flocken gefällt, das aus der wässerigen Lösung in gelben Nadeln krystallisirt. Die aus dem Platindoppelsalz isolirte Base ist sehr zerfliesslich, von stark alkalischer Reaction; sie zieht an der Luft Kohlensäure an und giebt damit ein schwierig krystallisirbares Salz.

Ihrer Zusammensetzung nach lässt sich die Base als Amylenoxydamin betrachten $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\H_3\end{matrix}\right\}O_2 N$.

## Gallenfarbstoffe.

826. Die Galle ist stets, aber verschieden gefärbt, bald grün (besonders stark die der Vögel), bald grünbraun (z. B. die Ochsengalle), bald gelb bis braun (Schweinegalle). Man kennt die gefärbten Stoffe der Galle noch wenig; sie lassen sich durch Thierkohle leicht entfernen.

Bilifulvin (Cholepyrrhin, Biliphäin), $C_{32}H_{18}N_2O_9$ (?). Es ist in den gelb oder bräunlich gefärbten Gallen gelöst enthalten, sowie häufig in den Gallensteinen in fester Form abgeschieden. Zuweilen findet man es in krystallinischen Formen in der Galle, in denen es auch durch langsames Verdunsten seiner Lösung in Chloroform erhalten wird.

Es ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol nicht löslich, aber leicht in alkalischen Flüssigkeiten mit brauner Farbe, sowie auch in Chloroform. Die alkalische Lösung desselben färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff grün, indem Biliverdin entsteht. Auf Zusatz von Salpetersäure zeigt die Lösung desselben einen charakteristischen Farbenwechsel, indem sie erst grün, dann blau, violett, roth und zuletzt gelb wird.

Biliverdin, $C_{32}H_{16}N_2O_{10}$ (?). Es findet sich in den grünen Gallen, und in den grünbraunen neben Bilifulvin, aus dem es durch Oxydation entsteht. Durch Zusatz von Barytwasser wird es aus der Galle gefällt, und kann durch Salzsäure, worin es unlöslich ist, von Baryt befreit werden.

In Wasser und Aether ist es unlöslich, in Alkohol und Alkalien löst es sich mit grüner Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es nicht und zersetzt sich erst in hoher Temperatur.

Ein naher Zusammenhang zwischen den Gallenfarbstoffen und dem Blutfarbstoff ist nicht zu verkennen; eine alkoholische Lösung nicht entfärbter Galle färbt sich an der Luft allmälig roth, und der so entstandene rothe Farbstoff zeigt mit dem Blutfarbstoff grosse Aehnlichkeit.

Dem Bilifulvin ähnliche, vielleicht damit identische Farbstoffe finden sich in den Excrementen, sowie zuweilen im Harn.

## Leimgebende Stoffe.

827. Der thierische Organismus enthält gewisse Gebilde, welche durch die Eigenschaft charakterisirt sind, dass sie in kaltem und warmem Wasser unlöslich sind, bei fortgesetztem Kochen mit Wasser aber sich lösen (indem sie eine isomere Umwandlung erleiden) und sich in Leim verwandeln. Man hat sie deshalb leimgebende Stoffe genannt. Sie kommen sämmtlich organisirt im Thierkörper vor, meist mechanisch vermengt mit anderen Stoffen, und man rechnet hierher das Bindegewebe, die Haut, Sehnen, die Ringsfaserhaut der Venen und Lymphgefässe, seröse und fibröse Häute, Knorpel, Knochensubstanz (Osseïn) u. s. w.

Man kennt die leimgebenden Stoffe in dem natürlichen Zustande nur wenig, weil sie sich schwierig in reinem Zustande darstellen lassen, aber der durch Kochen mit Wasser daraus erhaltene Leim ist genauer untersucht.

Der aus den verschiedenen Gebilden erhaltene Leim zeigt, je nach seinem Ursprung, Unterschiede; besonders hat man zwei sehr verschiedene Leimarten zu unterscheiden, nämlich den Knochenleim (Glutin) und den Knorpelleim (Chondrin).

### Knochenleim (Glutin).

828. Man rechnet hierzu den durch Kochen der Knochenknorpel, Sehnen, Haut, Fischblase und des Bindegewebes erhaltenen Leim.

In reinem Zustande ist der Leim durchsichtig, farblos und hart, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich zuletzt unter Hinterlassung von viel Kohle. Er quillt in kaltem Wasser auf, verliert seine Durchsichtigkeit und löst sich beim Kochen leicht zu einer dicken Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Wasser welches 1 Proc. Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren; dies geschieht auch durch concentrirte Essigsäure, weil diese den Leim reichlich löst; verdünnte Mineralsäuren oder Alkalien verhindern dagegen das Gelatiniren

der Leimlösung nicht. In Alkohol, Aether und Oelen ist der Leim unlöslich.

Eine Leimlösung nimmt manche Stoffe in grösserer Menge auf als reines Wasser, z. B. phosphorsauren Kalk. Alaunlösung fällt den Leim erst nach Zusatz einer grösseren Menge Kalis, als zur Fällung der reinen Alaunlösung nothwendig sein würde; der Niederschlag ist eine Verbindung von Leim und basisch schwefelsaurer Thonerde. Die Leimlösung wird weder durch neutrales, noch durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, aber wohl durch Einfach-Chlorquecksilber. Von Wichtigkeit ist seine Verbindung mit Gerbsäure, die man beim Vermischen der Leimlösung mit Gerbsäurelösung als weissen käsigen Niederschlag erhält, der in Wasser fast unlöslich ist. Auch die noch nicht in Leim verwandelten leimgebenden Gebilde vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässerigen Lösung vollständig aufnehmen. Es entstehen hierdurch der Fäulniss nicht fähige Stoffe, wie Leder.

Leitet man Chlorgas in eine Leimlösung, so schlägt sich ein weisser fester Körper nieder, der theils in Flocken, theils als gallertartige durchsichtige Masse sich abscheidet. Derselbe enthält Chlor und zersetzt sich in feuchtem Zustande schon bei 100°.

Der Knochenleim besitzt folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 49,3 |
| Wasserstoff | 6,6 |
| Stickstoff | 18,3 |
| Sauerstoff | 25,8 |
| | 100,0. |

Er enthält meistens, vielleicht immer, eine sehr kleine Menge von Schwefel. Seine chemische Formel ist unbekannt; vermuthlich ist sein Molekül sehr gross.

Durch Schwefelsäure oder Alkalien wird der Leim beim Kochen allmälig zersetzt; als Endproducte erhält man (ausser anderen unkrystallisirbaren, nicht genau bekannten Stoffen) Ammoniak, Glycocoll und Leucin. Durch Oxydation mittelst Braunstein und Schwefelsäure liefert der Leim eine grosse Anzahl flüchtiger Producte, die sich nur zum Theil von Glycocoll und Leucin ableiten lassen, nämlich:

Benzoësäure, Capronsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, sowie die Aldehyde

vieler dieser Säuren, nämlich Bittermandelöl, Butyral, Acetyl-Aldehyd.

Bei der trocknen Destillation liefert der Leim eine grosse Anzahl von Producten, von welchen man nur einen Theil, namentlich die Basen, genauer kennt. Man hat dabei nachgewiesen: Schwefelammonium, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, Aethylamin (wahrscheinlicher Dimethylamin), Butylamin, Amylamin, Pyridin, Picolin, Lutidin, Parvolin, Pyrrol.

Der käufliche Tischlerleim wird aus verschiedenen Materialien gewonnen; zu den besseren Sorten nimmt man Abfälle von Pergament oder Thierhäuten, zu den schlechteren Sehnen oder Knochen. Man weicht diese zuerst in Kalkmilch auf, wäscht den Kalk hierauf vollständig ab und kocht in einer mit doppeltem Boden versehenen kupfernen Pfanne, bis Lösung eingetreten ist, worauf man absitzen und die klare Flüssigkeit in hölzernen Formen erkalten lässt. Die halbfeste Masse wird endlich auf Netzen getrocknet.

Die Anwendung des Leims ist bekannt; mit Zucker und Gummi vermischt, bildet er den Mundleim, mit Zuckersyrup eingedampft, das Material der Auftragewalzen der Buchdrucker. Er dient zum Klären gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten, wobei der Niederschlag die suspendirten Stoffe einhüllt und mit zu Boden nimmt. Er ist kein eigentliches Nahrungsmittel.

## Chondrin (Knorpelleim).

829. Dasselbe bildet sich beim Kochen der eigentlichen (nicht verknöchernden) Knorpel, sowie der Knochen, bevor darin Knochenerde sich abgelagert hat, der Hornhaut des Auges, sowie vieler krankhaften Geschwülste. Man stellt es z. B. aus den Rippenknorpeln dar, indem diese erst längere Zeit in Wasser eingeweicht, hierauf 12 bis 24 Stunden damit gekocht werden, worauf man durch Zusatz von Alkohol das Chondrin ausfällt.

Durch Kochen von Eiweiss mit Salzsäure bei abgehaltener Luft hat man einen dem Chondrin gleichenden Körper erhalten.

Das Chondrin gleicht dem Knochenleim in den meisten Eigenschaften und zeigt nur folgende Unterschiede: Die wässerige Lösung desselben wird durch wenig Säure (z. B. Schwefelsäure, Essigsäure) gefällt, doch löst ein Ueberschuss davon den Niederschlag wieder auf; Alaun, neutrales und basisch essig-

saures Bleioxyd, sowie viele andere Metalllösungen fällen das Chondrin; der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels oft wieder auf. Auch in der Zusammensetzung ist der Knochenleim verschieden von dem Knorpelleim; letzterer enthält in 100 Gewichtstheilen (nach Abzug der stets vorhandenen Aschenbestandtheile):

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 50,0 |
| Wasserstoff | 6,6 |
| Stickstoff | 14,4 |
| Sauerstoff | 29,0 |
| | 100,0. |

Beim Kochen von Chondrin mit Salzsäure liefert es, neben vielen anderen nicht genau bekannten Producten, gährungsfähigen Zucker.

## Eiweissartige Stoffe (Proteïnstoffe).

830. In dem Thierkörper findet man eine Anzahl von Stoffen, theils in fester Form abgeschieden, theils in Flüssigkeiten (wie Blut, Fleischflüssigkeit, Milch) gelöst, die sowohl hinsichtlich ihrer Eigenschaften, als auch ihrer Zusammensetzung sehr nahe mit einander übereinstimmen, obwohl sich auch bestimmte Unterschiede auffinden lassen. Man hat sie schon lange eiweissartige Stoffe genannt (weil das Eiweiss sich als Prototyp dieser Gruppe ansehen lässt), später aber gab man ihnen den Namen Proteïnstoffe (von πρῶτος, der erste), eine Bezeichnung, die leicht zu Irrungen Anlass geben kann, insofern man Protein ein in ihnen angenommenes zusammengesetztes Radical nannte, dessen Nichtexistenz später erwiesen wurde.

Die eiweissartigen Stoffe kommen aber nicht allein im Thierorganismus vor, sondern auch in den Pflanzen, und es ist selbst gewiss, dass sie eigentlich in den Pflanzen erzeugt und in dem Thierkörper nur modificirt werden. Sie besitzen folgende allgemeine Eigenschaften.

Sie kommen in mehreren Modificationen vor, gewöhnlich in zwei, einer löslichen und einer unlöslichen. In der ersteren finden sie sich in den Flüssigkeiten des Thier- und Pflanzenkörpers, in die letztere gehen sie theils ohne weiteres

Zuthun, theils beim Kochen mit Wasser, oder durch Berührung mit wasserfreiem Alkohol, Säuren oder Alkalien über.

Die lösliche Modification derselben lässt sich aus den betreffenden Flüssigkeiten durch Verdunsten bei niedriger Temperatur (unter 50°) in fester Form darstellen, und man erhält sie so als durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche Massen, ohne Geruch und Geschmack, die sich in Wasser lösen, von Alkohol und Aether aber nicht aufgenommen werden. In einzelnen Fällen hat man eiweissartige Stoffe auch in Krystallformen beobachtet (Hämatokrystallin).

Die wässerige Lösung derselben wird durch Alkohol, Mineralsäuren, Gerbsäure, sowie durch viele Metallsalze (z. B. Bleioxyd-, Kupferoxyd-, Quecksilberoxydsalze) gefällt; der Niederschlag enthält meistens nicht mehr die lösliche, sondern die unlösliche Modification.

Im unlöslichen Zustande sind diese Stoffe unkrystallisirbare, farblose, theils organisirte, theils flockige oder klumpige geruch- und geschmacklose Massen, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich sind. Verdünntes Kali löst sie bei gelindem Erwärmen leicht auf, und auf Zusatz von Säuren scheiden sie sich mehr oder weniger verändert wieder ab. Concentrirte Essigsäure und gewöhnliche Phosphorsäure lösen sie auf; die saure Lösung giebt mit Ferrocyankalium und Ferridcyankalium unlösliche Niederschläge. Auch in sehr verdünnten Mineralsäuren lösen sie sich häufig auf, oder quellen gallertartig auf; ein grösserer Zusatz von Säuren bringt einen Niederschlag hervor. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure (oder mässig verdünnte Schwefelsäure) löst sie in der Wärme unter Zersetzung; beim Kochen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung in Säuren intensiv blau oder violett, zuletzt braun. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erwärmen stark gelb. Eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure (die gleichzeitig Oxyd- und Oxydulsalz enthält) bewirkt mit ihnen eine intensiv rothe Färbung der Lösung, besonders bei gelindem Erwärmen. Mit starker Schwefelsäure und Zuckerlösung versetzt, geben sie eine anfangs rothe, später mehr violette Lösung. Beim Erhitzen schmelzen sie erst in hoher Temperatur und zersetzen sich unter Aufblähen, Schwärzung und Verbreitung eines unangenehmen Geruchs (nach verbranntem Horn).

Die unlöslichen Eiweisskörper werden durch Digeriren mit dem sauren Magensaft bei 30 bis 40° gelöst, indem sie in sogenannte Peptone übergehen.

Hinsichtlich der Zusammensetzung zeigen die eiweissartigen Stoffe grosse Aehnlichkeit; sie enthalten Kohlenstoff (50 bis 54 Proc.), Wasserstoff (etwa 7 Proc.), Stickstoff (15 bis 17 Proc.), Sauerstoff (etwa 25 Proc.), Schwefel (von 0,9 bis 1,7 Proc.) und manche vielleicht auch Phosphor. Sie hinterlassen bei dem Verbrennen gewöhnlich eine kleine Menge (0,5 bis 1,5 Proc.) feuerbeständiger Stoffe, namentlich phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd, welche durch Behandlung mit Säuren nicht völlig von der organischen Substanz getrennt werden können.

Unter den im löslichen Zustande im thierischen Organismus vorkommenden Stoffen dieser Gruppe hat man drei verschiedene Arten unterschieden. Die eine schlägt sich aus den Flüssigkeiten nieder, kurz nachdem sie dem thierischen Organismus entnommen sind, ohne dass eine Aenderung in der Reaction der Flüssigkeit dabei eintritt. Man nennt diesen freiwillig gerinnenden Stoff Fibrin. Eine andere Art charakterisirt sich durch die Eigenschaft, beim Erhitzen der Lösungen auf 60 bis 70° zu gerinnen; man nennt diese Art Albumin. Eine dritte Art scheidet sich auf Zusatz der Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) allmälig ab; sie wird Caseïn genannt.

Es giebt aber nicht bloss ein Albumin, ein Fibrin und ein Caseïn, sondern es zeigen sich bei diesen wieder bestimmte Unterschiede (namentlich auch in der Zusammensetzung), so dass man vielmehr diese Namen als Bezeichnungen für drei verschiedene Gattungen ansehen muss.

### 1) Albumin und verwandte Stoffe.

831. Albumin der Eier (Eiweiss). Es findet sich in dem Weissen der Vogeleier gelöst und wird daraus möglichst rein erhalten, wenn man dasselbe mit Wasser vermischt, filtrirt und die Lösung in einer 50° nicht übersteigenden Temperatur eindampft. Der trockne Rückstand wird zur Entfernung von Fett mit Alkohol und Aether ausgezogen. Es ist eine gelbliche, durchsichtige Masse von 1,314 specif. Gewicht, die auf Zusatz von Wasser erst aufquillt, später sich löst. Es reagirt alkalisch und enthält eine beträchtliche Menge von freiem Alkali und Salzen (etwa 5 Proc.), die sich durch Wasser zum Theil entfernen lassen, da sie sich schneller lösen als der organische Stoff; das durch rasches Abwaschen von Alkalien befreite Albumin löst sich in reinem Wasser nicht mehr auf.

Fällt man eine Eiweisslösung durch basisch essigsaures Bleioxyd und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag, in Wasser vertheilt, mit Kohlensäure, so löst sich das Albumin auf, gleichzeitig aber auch etwas Bleioxyd, das man durch Schwefelwasserstoff ausfällen kann. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten unter 50° lösliches Albumin von schwach saurer Reaction. Es ist frei von unorganischen Bestandtheilen.

Die wässerige Albuminlösung fängt bei dem Erhitzen auf 60° an sich zu trüben, bei 75° haben sich grosse Flocken abgeschieden; je verdünnter die Lösung ist, um so stärker muss man erwärmen, damit die Gerinnung des Albumins erfolge. Hat man das mit dem Albumin verbundene freie Alkali vor dem Erhitzen nicht mit Essigsäure neutralisirt, so bleibt ein Theil des Albumins in Lösung, und durch Zusatz von Alkalien kann man sogar die Gerinnung des Albumins völlig verhindern. Bei der Gerinnung des Eiweisses beobachtet man deutlich eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Eiweisslösung wird auch durch Zusatz von Alkohol gefällt; starker Weingeist verwandelt das Albumin in die unlösliche Modification, verdünnter Weingeist fällt es ohne Veränderung. Kreosot, Anilin und andere Producte der trocknen Destillation coaguliren Albumin. Die meisten Mineralsäuren (die dreibasische Phosphorsäure macht eine Ausnahme) fällen die Albuminlösung; der Niederschlag enthält die angewendete Säure in Verbindung mit coagulirtem Albumin; versucht man die überschüssige Säure durch Waschen mit Wasser aus dem Niederschlage zu entfernen, so löst sich derselbe meistens wieder ganz auf. Die meisten organischen Säuren, z. B. Essigsäure, fällen das Eiweiss nicht; verdünnt man indessen eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit viel Wasser, oder setzt man eine concentrirte Kochsalzlösung zu, so schlägt sich das Albumin nieder. Zusatz von Kochsalz oder anderen neutralen Alkalisalzen bewirkt auch in alkalischen Albuminlösungen einen Niederschlag, sowie umgekehrt in mit Salzen gesättigter Eiweisslösung durch Essigsäure oder Kalilauge Eiweiss gefällt wird. Auch durch gelindes Erwärmen mit Alkalien wird das lösliche Albumin in die unlösliche Modification verwandelt, welche jedoch in den Alkalien gelöst bleibt, aber durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt werden kann. Die meisten Salze der schweren Metalloxyde geben mit Eiweiss Niederschläge.

832. Albumin des Blutes. Das farblose Blutserum enthält die lösliche Modification eines Albumins, welches dem Eiweiss so nahe steht, dass beide durch Reactionen kaum bestimmt unterschieden werden können. Bei der Gerinnung desselben wird kein Schwefelwasserstoff frei. Eiweiss und Blutalbumin bewirken im löslichen Zustande eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Man fand folgende Zusammensetzung beider Albuminarten:

| | Eiweiss. | Blutalbumin. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 53,4 | 53,0 |
| Wasserstoff | 7,0 | 7,1 |
| Stickstoff | 15,6 | 15,6 |
| Sauerstoff | 22,4 | 23,1 |
| Schwefel | 1,6 | 1,2 |
| | 100,0 | 100,0. |

Die chemische Formel des Albumins ist unbekannt. Der procentischen Zusammensetzung des Eiweisses entspricht die Formel $C_{144} H_{112} N_{18} S_2 O_{44}$.

833. Albumin des Eigelbs (Vitellin). In dem Eidotter findet sich ein von dem Eiweiss verschiedener Stoff in löslicher Form, den man Vitellin genannt hat. Dasselbe ist mit Fett und Farbstoff vermengt, wovon es sich in löslicher Form nicht ganz befreien lässt. Schüttelt man Eigelb mit Wasser, so erhält man eine durch Fett getrübte Flüssigkeit, die bei 70° coagulirt; sie reagirt neutral oder schwach sauer und wird durch Alkohol oder Mineralsäuren gefällt, nicht durch neutrale Blei- oder Kupfersalze. Erhitzt man Eidotter bis 100° und kocht die getrocknete und gepulverte Masse mit Aether aus, so bleibt farbloses geronnenes Vitellin zurück, das von geronnenem Eiweiss nur durch die Zusammensetzung zu unterscheiden ist. Diese fand man nämlich (nach Abzug von 4,6 Proc. Asche):

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 52,8 |
| Wasserstoff | 7,3 |
| Stickstoff | 16,4 |
| Sauerstoff | 22,3 |
| Schwefel | 1,2 |
| | 100,0. |

Das Vitellin scheint nach anderen Angaben ein Gemenge

zweier eiweissartigen Körper zu sein, nämlich von Albumin und Caseïn.

Die in dem Eidotter reichlich enthaltenen Fette, sowie die Farbstoffe desselben sind nicht genauer untersucht; auch das Lecithin (429) ist in reinem Zustand noch nicht bekannt.

834. Globulin (Krystallin). In der Krystalllinse der Augen und in den Blutkörperchen finden sich eigenthümliche albuminartige Stoffe, die man für identisch hält, obwohl der letztere durch seine Fähigkeit krystallinische Formen anzunehmen von dem ersteren wesentlich verschieden erscheint. Betrachtet man das rothe Blut unter dem Mikroskope, so sieht man, dass es eine Mischung einer fast farblosen Flüssigkeit mit kleinen rothen Kügelchen ist, die in der Flüssigkeit herumschwimmen. Diese Blutkügelchen besitzen bei den verschiedenen Thierarten verschiedene Form und Grösse. Die des Menschen sind rundlich und haben einen Durchmeser von $^1/_{133}$ Millimeter, die des Froschblutes sind mehr oval, nach der längsten Richtung $^1/_{45}$ Millimeter gross.

Fig. 33 stellt die Blutkügelchen des Frosches dar; es sind biconvexe elliptische Scheiben, die mit einer dünnen Haut umgeben sind, welche eine roth gefärbte zähe Flüssigkeit einschliesst. Sie halten sich in dem Blute lange Zeit ohne Veränderung, aber in Wasser gebracht schwellen sie stark auf (durch endosmotische Wirkung) und zerplatzen zuletzt. Um die darin enthaltenen Stoffe von den in der Blutflüssigkeit enthaltenen zu trennen, versetzt man Blut mit einer gesättigten Glaubersalzlösung (worin die Blutkügelchen unverändert bleiben) und filtrirt durch Papier. Die Blutkügelchen bleiben auf dem Filter zurück und können mit Glaubersalzlösung ausgewaschen werden. Entfernt man das beigemengte Glauber-

Fig. 33.

salz mit Wasser, so tritt bald ein Aufschwellen und Zerplatzen der Blutkügelchen ein, wodurch ihr Inhalt mit Wasser sich mischt und aus der Lösung durch Verdunsten unter 50° in fester Form dargestellt werden kann. Es ist Globulin, gemengt mit Blutfarbstoff und Salzen.

Aus der Krystalllinse kann man das Globulin (das man früher Krystallin nannte) leichter rein erhalten. Man neutralisirt die Flüssigkeit der Krystalllinse mit Essigsäure und verdunstet bei niederer Temperatur zur Trockne. Es hinterbleibt eine gelbliche, durchscheinende Masse, die in Wasser aufquillt und sich wieder löst. Beim Erwärmen coagulirt das Globulin erst in höherer Temperatur als Albumin; bei 70° fängt die Lösung an zu coaguliren und bei 92° tritt Gerinnung ein, die indessen weniger compact ist als die von Eiweiss. Das Globulin wird weder von Ammoniak, noch von Essigsäure aus seinen Lösungen gefällt. Hat man es aber erst mit Ammoniak versetzt, so giebt Essigsäure damit einen Niederschlag, sowie auch umgekehrt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Ammoniak gefällt wird.

Das Globulin wird auch durch Einleiten von Kohlensäure aus seiner wässerigen Lösung gefällt, in reinem Wasser löst sich der Niederschlag wieder auf.

Die unlösliche Modification des Globulins lässt sich von den vorhergehenden Albuminstoffen nicht unterscheiden. Ihre Zusammensetzung ist:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 54,3 |
| Wasserstoff | 7,0 |
| Stickstoff | 16,5 |
| Sauerstoff | 21,0 |
| Schwefel | 1,2 |
| | 100,0. |

## Hämatokrystallin.

835. Aus den Blutkügelchen kann man unter gewissen Umständen einen krystallinischen eiweissartigen Stoff darstellen. Man lässt das Blut freiwillig gerinnen, presst den Blutkuchen ab und wäscht ihn mit Wasser aus. In die rothe Flüssigkeit, welche abläuft, leitet man zuerst einen Strom von Sauerstoffgas, hierauf einen Strom von Kohlensäure, wobei

bald Krystalle sich abscheiden, deren Menge beim Stehen sich vermehrt.

Die aus dem Blut verschiedener Thiere erhaltenen Krystalle zeigen öfters abweichende Formen; sie erscheinen unter dem Mikroskop bald als Tetraëder, bald als sechsseitige Tafeln, gewöhnlich aber als Prismen. Im Uebrigen zeigen dieselben übereinstimmend folgende Eigenschaften. Sie sind mehr oder weniger intensiv roth gefärbt, lassen sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht vollständig von Farbstoff befreien. In Wasser lösen sie sich, doch nur schwierig. Die Lösung wird durch Silbersalze, Sublimat und Bleiessig nicht gefällt, aber durch Alkohol und Salpetersäure, nicht durch Salzsäure oder Schwefelsäure; die Lösung gerinnt beim Erhitzen auf 64°. Essigsäure, sowie Ammoniak lösen die Krystalle leicht, concentrirte Kalilauge färbt sie schmutzig gelb, ohne sie zu lösen. Aus der wässerigen Lösung kann man die Krystalle nicht wieder erhalten. Ihre Zusammensetzung ist, nach Abzug von 15 bis 20 Proc. Krystallwasser und 0,7 Proc. Asche:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 53,4 | 54,1 |
| Wasserstoff | 7,0 | 7,3 |
| Stickstoff | 15,5 | 16,2 |
| Schwefel | 1,2 | 1,2 |
| Sauerstoff | 22,9 | 21,2 |
| | 100,0 | 100,0. |

Die Krystalle zeigen im Allgemeinen die Eigenschaften der eiweissartigen Stoffe, denen sie auch in der Zusammensetzung sich nähern.

### Blutfarbstoff (Hämatin).

836. Der rothe Stoff, welcher die Ursache der Färbung der Blutkörperchen ist, konnte in löslicher Form noch nicht von dem Globulin getrennt werden. Fällt man defibrinirtes Blut durch verdünnte Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, so lässt sich durch Behandlung des ungelösten Rückstandes mit Weingeist, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, der Farbstoff in Lösung überführen. Die braunrothe Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, verdunstet und endlich durch Behandlung mit Wasser von schwefelsaurem Ammoniak getrennt. Man erhält so den veränderten Blutfarbstoff (Hämatosin) als eine rothbraune, glän-

zende, feste Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren unlöslich ist. Mit Säuren, sowie auch mit Ammoniak versetzter Alkohol lösen ihn dagegen leicht auf, auch verdünnte Alkalien. Beim Kochen verändert letztere Lösung ihre hellrothe Farbe und wird dunkelroth oder selbst grün. Eine Mischung von Alkohol und Aether, die etwas Essigsäure oder Oxalsäure enthält, löst frisch coagulirtes Hämatin auf; beim Stehen der Lösung scheidet es sich in schwertförmigen Nadeln krystallisirt aus. Auch wenn Blut mit Eisessig versetzt zum Kochen erhitzt wird, erhält man beim Erkalten einen ähnlichen modificirten Blutfarbstoff (Hämin) in Krystallen abgeschieden.

Der Blutfarbstoff enthält eine bedeutende Menge von Eisen, das durch Schwefelalkalimetalle als Schwefeleisen abgeschieden werden kann (nicht durch Alkalien). Behandelt man Blutfarbstoff mit concentrirter Schwefelsäure, so enthält die Lösung Eisen, während ein gleichfalls braunrother und eisenfreier Stoff ungelöst bleibt. Auch durch Behandlung mit Chlor wird Eisen in Lösung übergeführt, aber die Farbe gleichzeitig zerstört.

Der veränderte Blutfarbstoff (Hämatosin), nach obiger Methode dargestellt, enthält in 100 Theilen etwa:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 64,9 |
| Wasserstoff | 5,3 |
| Stickstoff | 10,5 |
| Sauerstoff | 12,7 |
| Eisen | 6,6 |
| | 100,0. |

837. Hämatoïdin. Wenn Blut aus den Blutgefässen in Höhlungen des thierischen Körpers austritt und längere Zeit stagnirt, so findet man darin gewöhnlich mikroskopische, rothe, rhombische, säulenförmige Krystalle, welche man Hämatoïdin genannt hat, weil man vermuthet, dass sie aus dem Hämatin durch Umwandlung entstanden sind. Es löst sich weder in Wasser, Alkohol, Aether, noch in verdünnten Säuren. In Kali quellen die Krystalle auf und lösen sich, lassen sich jedoch nicht wieder daraus durch Säuren fällen, so dass die Substanz wahrscheinlich eine Zersetzung erlitten hat. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, wobei die anfänglich braunrothe Farbe allmälig in grün, blauroth, zuletzt in gelb sich umändert.

Es ist nicht bekannt, in welchen Beziehungen das Hämatoïdin zu dem krystallisirten Hämin steht.

Die Analyse des Hämatoïdins ergab folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 65,5 |
| Wasserstoff | 6,4 |
| Stickstoff | 10,5 |
| Sauerstoff | 17,6 |
| | 100,0. |

## 2) Fibrin und ähnliche Stoffe.

838. Fibrin des Blutes (Blutfaserstoff). Das Fibrin kommt in einer löslichen und zwei unlöslichen Modificationen vor. Das frisch aus dem Thierkörper genommene Blut verändert nach längerem oder kürzerem Stehen (gewöhnlich nach wenigen Minuten) seine Beschaffenheit; es gerinnt. Nach einiger Zeit hat es sich in eine fast farblose Flüssigkeit (Serum) und einen gelatinösen elastischen, tief roth gefärbten Theil (Blutkuchen) geschieden. Diese Gerinnung des Blutes wird von einem gallertartig sich ausscheidenden Stoff (Fibrin) verursacht, welcher die Blutkügelchen einschliesst und, indem er sich mehr und mehr zusammenzieht, zuletzt das Serum frei von Blutkügelchen abscheidet. Bindet man den Blutkuchen in feine Leinwand und knetet ihn in einem Strom von Wasser längere Zeit, so zertheilen sich die Blutkügelchen in dem Wasser, und in dem Tuche bleibt das Fibrin in farblosen Fäden zurück.

Das Fibrin erhält man leichter durch Schlagen von frischem, noch nicht geronnenem Blut mit einem Stabe, wodurch die Ausscheidung des Fibrins sehr beschleunigt wird; es hängt sich in langen dicken Fäden hierbei an den Stab und schliesst nur wenige Blutkörperchen ein, die durch Waschen mit Wasser leicht entfernt werden.

Zur Befreiung von beigemengten Stoffen (besonders Fetten) behandelt man es noch mit Alkohol und mit Aether.

Die Eigenschaften des Fibrins im löslichen Zustande (des sog. Plasmin) sind wenig bekannt, da es sowohl bei Abschluss als bei Zutritt von Luft schnell in den unlöslichen Zustand übergeht, sobald es aus dem Organismus genommen wird. Es wird weder durch Ammoniak, noch durch Essigsäure aus der

Lösung gefällt, dagegen durch Aether sowie durch concentrirte Salzlösungen, wodurch es von dem Albumin sich unterscheidet.

Man gewinnt es aus dem Menschenblut in folgender Weise. Frisch gelassenes Blut wird mit $^1/_7$ seines Volums einer gesättigten Glaubersalzlösung versetzt, nach einigen Stunden von den Blutkörperchen abfiltrirt und mit gepulvertem Kochsalz vermischt, wobei das Plasmin sich in weissen Flocken abscheidet. Es ist in Wasser löslich, verliert seine Löslichkeit aber bei 100°. Die verdünnte wässerige Lösung erstarrt nach einigen Minuten zu einer farblosen Gallerte, indem Fibrin sich abscheidet.

Frisch dargestelltes geronnenes Fibrin stellt farblose, weiche, elastische Fasern dar, die in Wasser unlöslich sind. Setzt man eine geringe Spur Säure zu dem Wasser (z. B. $^1/_{1000}$ Salzsäure), so quillt das Fibrin bedeutend auf und wird durchscheinend, ohne sich zu lösen; die Gallerte schrumpft aber wieder zusammen, wenn man etwas mehr Säure zusetzt. In reinem Wasser quillt sie hierauf wieder wie ein Schwamm auf. Das Fibrin löst sich leicht in salpeterhaltigem Wasser (oder überhaupt in Salze enthaltendem Wasser), wenn es mehrere Tage lang bei 30 bis 40° damit digerirt wird. Die Lösung verhält sich wie Albuminlösung; sie gerinnt beim Kochen und giebt auf Zusatz von Essigsäure einen Niederschlag (wie dies bei Albuminlösung, die mit Salzlösungen vermischt ist, gleichfalls der Fall ist). Nicht alles Fibrin besitzt die Eigenschaft, sich in Salzwasser zu lösen, namentlich fehlt sie öfters bei Fibrin aus arteriellem oder krankhaftem Blut, während Fibrin aus normalem venösen Blut sich stets löst.

Das Fibrin erleidet durch Sauerstoffgas eine Veränderung; es nimmt Sauerstoff auf und scheidet Kohlensäure ab. In Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd bewirkt es eine lebhafte Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Das Fibrin erhält durch das Trocknen in der Wärme oder durch Zusatz von absolutem Alkohol andere Eigenschaften (dritte Modification); es oxydirt sich nicht mehr an der Luft, hat keine Wirkung auf Wasserstoffhyperoxyd und lässt sich überhaupt von gekochtem Eiweiss nicht unterscheiden, ausser durch seine Zusammensetzung. Diese wurde gefunden, nach Abzug der etwa 0,5 Proc. betragenden Asche:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 52,6 |
| Wasserstoff | 7,0 |
| Stickstoff | 17,4 |
| Sauerstoff | 21,8 |
| Schwefel | 1,2 |
| | 100,0. |

Besonders der niedrigere Gehalt an Kohlenstoff und die grössere Stickstoffmenge unterscheidet das Fibrin von dem Albumin des Blutes.

Lässt man Fibrin in verschlossenen Gefässen längere Zeit mit Wasser vermengt in mässiger Wärme stehen, so geht es in Fäulniss über, die sich durch ammoniakalischen Geruch bald zu erkennen giebt. Das Fibrin löst sich auf und die Lösung gerinnt bei dem Erhitzen wie Eiweiss. Der Niederschlag besitzt die Zusammensetzung des Blutalbumins, wonach sich annehmen lässt, dass das Fibrin in Albumin und andere gelöst bleibende Stoffe verwandelt wurde.

Auch andere thierische Flüssigkeiten enthalten einen fibringebenden Stoff gelöst, und scheiden freiwillig einen dem Fibrin ähnlichen, vielleicht damit identischen Stoff ab, z. B. die Lymphe und der Chylus. Vermischt man letztere, oder auch Hydrocelenflüssigkeit mit etwas defibrinirtem Blut, so gerinnen sie unter Abscheidung von Fibrin.

839. Fleischfibrin (Syntonin). Die Muskeln bestehen wesentlich aus äusserst kleinen Fäserchen, die zu Bündeln vereinigt sind, zwischen welche sich Bindegewebe, Nerven, Blutgefässe und andere Capillaren verzweigen. Im lebenden Zustande reagiren sie nicht sauer, aber bald nach erfolgter Todesstarre.

Man weiss nicht, ob alle einzelnen Fäserchen identisch sind (es ist vielmehr wahrscheinlich, dass sie aus zum Theil verschiedenen Stoffen bestehen); jedenfalls kann man sie nicht mechanisch trennen. Behandelt man Muskelfleisch mit Wasser, so lösen sich Kreatin, Kreatinin, Fleischmilchsäure, zuweilen auch eine stickstoffhaltige Säure (Inosinsäure), Inosit, Sarkin und Xanthin, viele Salze, sowie Albumin und einige nicht bekannte unkrystallinische Stoffe (Extractivstoffe) auf, während die Muskelfasern gemengt mit allen unlöslichen Theilen zurückbleiben. Behandelt man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure (von $^1/_{1000}$ Gehalt), so löst sich das Fleischfibrin

auf und man erhält eine durch Fett getrübte Flüssigkeit, aus welcher bei der Neutralisation mit Alkali das Gelöste als gallertartiger, weisser Brei sich niederschlägt. Man muss denselben mit Wasser, Alkohol und Aether auswaschen. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag löst sich leicht in Kalkwasser auf; beim Kochen gerinnt diese Lösung wie Eiweiss. Die Lösung des Fleischfibrins in Salzsäure wird auch (wie Eiweiss) durch Zusatz von Salzlösungen gefällt.

Die Zusammensetzung des Fleischfibrins nähert sich mehr der des Albumins, als der des Blutfibrins:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 54,9 |
| Wasserstoff | 7,3 |
| Stickstoff | 16,2 |
| Sauerstoff | 20,6 |
| Schwefel | 1,1 |
| | 100,0. |

840. Von den in den Muskeln vorkommenden löslichen Stoffen haben wir nur die Inosinsäure noch nicht näher beschrieben. Sie wurde nicht in dem Fleisch aller Thiere gefunden, sondern hauptsächlich in dem Hühnerfleisch.

Die Inosinsäure, $HO \cdot C_{10}H_6N_2O_{10}$ (?), krystallisirt nicht, sondern wird aus ihrer syrupdicken wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol als eine feste, harte Masse gefällt. Sie röthet Lackmus und schmeckt angenehm fleischbrühartig. Mit den Basen bildet sie neutrale, meist krystallisirbare Salze. Das Barytsalz, $BaO \cdot C_{10}H_6N_2O_{10} + 7HO$, krystallisirt in vierseitigen, stark perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind. Man erhält dieses Salz auf Zusatz von Alkohol zu der Mutterlauge des Kreatins, welches unter Anwendung von Baryt aus Fleisch dargestellt wurde.

### 3. Caseïn.

841. Das Caseïn (Käsestoff) ist der charakteristische Stoff der Milch der Säugethiere. Versetzt man die Milch mit ihrem gleichen Volum Wasser und Salzsäure, so scheidet sich ein voluminöses Coagulum von einer gelblichen klaren Flüssigkeit. Den Niederschlag vertheilt man in Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, und presst ihn wiederholt ab. Vermischt man denselben hierauf mit reinem Wasser, so löst sich das

Caseïn auf und kann durch Filtration von beigemengtem Fett befreit werden. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron scheidet sich aus dem Filtrat das gelöste Caseïn ab. Leichter noch ist es, das aus der Milch durch Salzsäure gefällte Coagulum zuerst in kohlensaurem Natron zu lösen, von dem als Rahm sich abscheidenden Fett die Caseïnlösung zu trennen und durch Zusatz von Salzsäure zu fällen, den Niederschlag aber mit Aether von Fett zu befreien.

Das Caseïn scheidet sich aus wässerigen Flüssigkeiten in voluminösen farblosen Flocken ab, die beim Trocknen zu einer hornartigen Masse sich vereinigen.

Das Caseïn in seiner löslichen Modification löst sich sowohl in alkalischen Flüssigkeiten als in sehr verdünnten Säuren auf, nicht in Wasser. Bringt man diese Caseïnlösungen (schwach alkalische bei gewöhnlicher Temperatur, schwach saure bei etwa 50°) mit der Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) in Berührung, so schlägt sich das Caseïn nieder, indem es durch diesen als Ferment wirkenden Körper in die unlösliche Modification verwandelt wird. Auch durch Säuren wird aus alkalischen Lösungen das Caseïn gefällt (selbst durch Essigsäure, Milchsäure und ähnliche organische Säuren), sobald die alkalische Reaction der Flüssigkeit aufgehoben ist. Ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure löst den Niederschlag wieder auf; durch Zusatz einer grösseren Menge von Säure entsteht wieder ein Niederschlag, weil das Caseïn in etwas concentrirteren Säuren unlöslich ist. Der letzte Niederschlag enthält die angewendete Säure in Verbindung mit Caseïn. Versucht man denselben auszuwaschen, so quillt er auf, und löst sich zuletzt, namentlich in der Wärme, ganz in Wasser auf; diese Lösung wird durch Neutralisation mit Alkali wieder gefällt, doch löst der geringste Ueberschuss davon das gefällte Caseïn wieder.

Das Caseïn löst sich auch in Kalk- und Barytwasser leicht auf, beim Erhitzen coagulirt diese Lösung wie Eiweiss; auch Chlorcalcium, schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia geben in alkalischen Caseïnlösungen beim Erwärmen oder Kochen einen Niederschlag.

Verdunstet man eine alkalische oder saure Lösung von Caseïn, so überzieht sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer durchsichtigen zähen Haut, welche kein Caseïn mehr ist, sondern durch den Sauerstoff der Luft verändertes Caseïn.

Das Caseïn löst sich auch in Alkohol in beträchtlicher

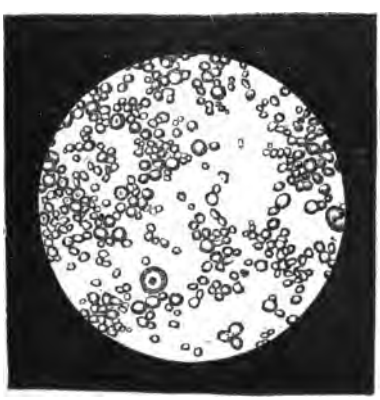
Menge auf, wenn dieser eine geringe Menge Säure oder Alkali enthält; Aether fällt es aus dieser Lösung in weissen Flocken.

Die Zusammensetzung des Caseïns nähert sich der des Albumins, doch enthält es weniger Schwefel als das Eiweiss. Nach übereinstimmenden Analysen enthält es in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 53,6 |
| Wasserstoff | 7,1 |
| Stickstoff | 15,7 |
| Sauerstoff | 22,6 |
| Schwefel | 1,0 |
| | 100,0. |

842. Die Milch der Säugethiere enthält neben Caseïn noch viele andere Stoffe. Betrachtet man dieselbe unter dem Mikroskop, so sieht man eine Menge kleiner Kügelchen (von 0,01 bis 0,03 Millimeter Durchmesser), Fig. 34, welche die Ursache der eigenthümlichen Undurchsichtigkeit der Milch sind. Die Kügelchen enthalten Fett, welches von einer sehr feinen Haut eingeschlossen ist. Wird die frische Milch ruhig stehen gelassen, so sammelt sich ein grosser Theil des Fettes, weil es leichter ist, auf der Oberfläche an und bildet den Rahm. Schüttelt man Milch mit Aether, so löst sich das Fett nicht auf, weil es durch die Hülle vor der Berührung mit Aether geschützt ist; setzt man aber gleichzeitig Essigsäure zu und erwärmt, so löst sich die Haut auf und das Fett wird vom Aether aufgenommen.

Fig. 34.



Die Milch enthält ausser Caseïn und Fett noch verschiedene Stoffe in Lösung, namentlich Albumin, Milchzucker und viele Salze, z. B. phosphorsaure Alkalien und Erden, kohlensaure Alkalien, Chlornatrium u. a. Lässt man Milch einige Zeit stehen, so erleidet das Caseïn eine freiwillige Zersetzung; das in einen Zustand von Fäulniss übergegangene Caseïn

wirkt hierauf als Ferment und veranlasst die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure, welche zuerst die alkalische Reaction der Milch aufhebt und zuletzt sie sauer macht. Das Caseïn schlägt sich hierbei in dicken Klumpen nieder. Dasselbe Gerinnen der Milch lässt sich auch, ohne dass sie ihre alkalische Reaction verliert, durch Lab bewirken. Das hierbei niederfallende Caseïn hüllt das Fett ein und nimmt zugleich die grösste Menge der phosphorsauren Erdalkalisalze mit. Das aus alkalischen Flüssigkeiten durch Lab gefällte Caseïn enthält bis 6 Proc. unorganische (hauptsächlich phosphorsaure) Salze; es löst sich nicht in kohlensaurem Natron auf, wenn man es nicht durch Säuren vorher von den unlöslichen Salzen befreit hat.

Dem Caseïn ähnliche Stoffe hat man noch in anderen thierischen Flüssigkeiten, namentlich in dem Blut, in geringer Menge gefunden.

### Eiweissartige Pflanzenstoffe.

843. Die in den Pflanzen vorkommenden eiweissartigen Stoffe gleichen den in den Thieren vorkommenden in so hohem Grade, dass sie häufig nicht von einander unterschieden werden können. Auch bei ihnen hat man drei verschiedene Arten, Albumin, Fibrin und Caseïn, unterschieden.

844. Pflanzenalbumin. Es findet sich in den meisten Pflanzensäften gelöst und kann durch Verdunsten bei niederer Temperatur in löslicher Form dargestellt werden, leichter aber in der unlöslichen Modification. Der abgepresste Saft der Kartoffeln scheidet beim Erhitzen zum Kochen Albumin ab; besser ist es jedoch, in Scheiben geschnittene Kartoffeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure auszulaugen, die Flüssigkeit zu neutralisiren und hierauf zum Kochen zu erhitzen, wobei ein dickes weisses Gerinnsel sich abscheidet. Das Weizenmehl enthält noch mehr Albumin als die Kartoffeln. Der wässerige Auszug des Mehls enthält es gelöst und beim Kochen scheidet es sich in unlöslicher Form ab. Die Zusammensetzung des Pflanzenalbumins ist den Analysen zufolge mit der des Blutalbumins nahe übereinstimmend:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 53,4 |
| Wasserstoff | 7,1 |
| Stickstoff | 15,6 |
| Sauerstoff | 23,0 |
| Schwefel | 0,9 |
| | 100,0. |

845. Pflanzenfibrin hat man einen Bestandtheil des Klebers genannt. Knetet man Weizenmehl mit wenig Wasser zu einem steifen Teig und lässt auf diesen einen feinen Wasserstrahl fliessen, so führt dieser allmälig alles Stärkmehl in aufgeschlämmter Form weg, und der Rückstand besitzt eine zähe, klebrige Beschaffenheit, weshalb er den Namen Kleber erhielt. Behandelt man denselben mit kochendem verdünnten Weingeist, so löst sich ein Theil auf, und das sogenannte Pflanzenfibrin bleibt ungelöst zurück. Es ist eine grauweisse, elastische Masse, die sich in verdünntem Kali leicht löst und durch Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure löst es sich auf, durch Zusatz von Salzlösungen schlägt es sich wieder nieder, sowie auch bei der Neutralisation mit Alkalien (oder Ammoniak), doch löst der geringste Ueberschuss davon es wieder auf. Nach dem Kochen ist es in Ammoniak unlöslich. Seine Zusammensetzung ist:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 53,4 |
| Wasserstoff | 7,1 |
| Stickstoff | 15,6 |
| Sauerstoff | 22,8 |
| Schwefel | 1,1 |
| | 100,0. |

846. Pflanzenleim (Gliadin). Der bei dem Auskochen des Klebers mit Weingeist sich lösende Theil hat den Namen Pflanzenleim erhalten. Gewöhnlich scheiden sich beim Erkalten Flocken eines wenig löslichen Stoffes ab, während der Pflanzenleim gelöst bleibt und beim Verdampfen der Lösung als eine zähe, knetbare Masse zurückbleibt, die in Wasser unlöslich ist. Ihre Zusammensetzung ist:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 53,6 |
| Wasserstoff | 7,1 |
| Stickstoff | 15,7 |
| Sauerstoff | 22,6 |
| Schwefel | 1,0 |
| | 100,0. |

847. Pflanzencaseïn (Legumin). Man erhält dasselbe leicht aus Bohnen, Erbsen oder Linsen, wenn man diese in warmem Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zer-

reibt, mit Wasser verdünnt und so lange stehen lässt, bis das Stärkmehl und die Fasern sich gesetzt haben, worauf man aus der durch Fett getrübten Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure das Pflanzencaseïn fällt. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie das Caseïn der Milch.

Ein ähnlicher Stoff findet sich in vielen ölreichen Samen, z. B. den Mandeln, aus welchen er durch Wasser ausgezogen und durch Essigsäure gefällt werden kann. Er zeigt in seinem Verhalten geringen Unterschied von dem aus den Leguminosen dargestellten Caseïn. Beide Stoffe werden durch Lab aus ihren Lösungen gefällt. Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist:

| | Pflanzencaseïn aus Leguminosen. | Pflanzencaseïn aus Mandeln u. Pflaumen. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,5 | 50,8 |
| Wasserstoff | 6,8 | 6,7 |
| Stickstoff | 18,0 | 18,7 |
| Sauerstoff | 24,2 | 23,5 |
| Schwefel | 0,5 | 0,3 |
| | 100,0 | 100,0 |

### Zersetzungen der eiweissartigen Stoffe.

848. Die geronnenen, eiweissartigen Stoffe lösen sich in verdünnter Kalilösung in der Kälte leicht auf und werden durch Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden. Erwärmt man aber die Lösung längere Zeit auf 50 bis 60°, so tritt Zersetzung ein, welche sich zuerst durch die Bildung von Schwefelkalium zu erkennen giebt. Setzt man nämlich wenig Bleioxydlösung zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, ein Beweis, dass sich Schwefelkalium gebildet hatte. Fällt man nach längerer Digestion mit verdünnter Kalilauge von 1 bis 2 Proc. Gehalt durch Zusatz von Essigsäure den gelösten Stoff aus, so erhält man einen käsigen Niederschlag, der zu einer hornartigen Masse eintrocknet; in überschüssiger Essigsäure und in Ammoniak ist er leicht löslich. Die Zusammensetzung dieses Stoffes, den man Proteïn nannte, weil man fälschlich glaubte, er sei die schwefelfreie Grundlage aller sogenannten Proteïnstoffe, ist nicht stets dieselbe, wenn man ihn aus verschiedenen eiweissartigen Stoffen darstellt, auch in den Eigenschaften zeigen sich unbedeutende Unterschiede. Die Zusammensetzung des Proteïns ist den Analysen zufolge:

| | Sogenanntes Proteïn | | |
|---|---|---|---|
| | aus Eiweiss | aus Fibrin | aus Caseïn |
| Kohlenstoff | 54,0 | 53,1 | 54,6 |
| Wasserstoff | 7,1 | 6,9 | 7,1 |
| Stickstoff | 15,6 | 14,1 | 15,8 |
| Sauerstoff | 21,8 | 25,2 | 21,8 |
| Schwefel | 1,5 | 0,7 | 0,7 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0. |

Obgleich daher eine bedeutende Menge von Schwefel bei der Behandlung des Eiweisses mit Kali an dieses tritt, so enthält das daraus dargestellte Proteïn fast ebenso viel Schwefel als das Eiweiss selbst, woraus folgt, dass neben dem Proteïn ein oder mehrere andere Stoffe entstanden sein müssen, die in der Flüssigkeit gelöst bleiben; das Kali spaltet daher das Albumin in mehrere Stoffe, von welchen das Proteïn einen Theil ausmacht. Die Menge des Schwefels, welche hierbei mit dem Kalium sich vereinigt, ist bei dem Eiweiss am grössten, geringer bei Fibrin, und fast verschwindend bei Caseïn.

849. Schmilzt man die eiweissartigen Stoffe mit Kalihydrat, so entwickeln sich eine bedeutende Menge von Ammoniak (welchem flüchtige organische Basen beigemengt sind), Wasserstoffgas und ein flüchtiger, farbloser, krystallinischer, nach Fäces riechender Stoff. Der Rückstand enthält hierauf Valeriansäure und Buttersäure an Kali gebunden, sowie Leucin und Tyrosin.

Auch bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden die eiweissartigen Stoffe zersetzt, doch sind die Producte nur zum Theil bekannt. Es entstehen nämlich neben Ammoniak mehrere schwache Basen, besonders Leucin, Tyrosin, sogenanntes Leucinsäurenitril, Glycocoll (?), sowie eine braune, unkrystallinische Masse, welche man noch nicht genauer untersucht hat.

Das Leucinsäurenitril, $C_{12}H_{11}NO_2$, bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen sublimiren. Es ist in kaltem Wasser und in Aether wenig löslich, leichter in heissem Wasser und besonders in Weingeist. Es enthält $H_2O_2$ weniger als das Leucin.

850. Durch Salpetersäure werden, wie erwähnt, die eiweissartigen Stoffe gelb gefärbt. Digerirt man sie einige Zeit mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt ein gelber Rückstand, welcher sich in Alkalien, Kalk und Barytwasser mit rothbrauner

Farbe löst. Diese Lösungen geben mit den meisten Metalllösungen amorphe Niederschläge. Man hat den gelben, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoff Xanthoproteïnsäure genannt. Er besitzt den Analysen zufolge eine etwas wechselnde Zusammensetzung. Den Analysen nach enthält er in 100 Theilen:

| | Xanthoproteïnsäure aus Eiweiss | aus Fibrin | aus Caseïn |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,2 | 49,3 | 50,7 |
| Wasserstoff | 6,4 | 6,2 | 6,3 |
| Stickstoff | 14,8 | 14,9 | 14,4 |
| Sauerstoff | 27,5 | 28,7 | 27,7 |
| Schwefel | 1,1 | 0,9 | 0,9 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0. |

851. Leitet man in die Lösungen der eiweissartigen Stoffe Chlorgas, so entstehen weisse flockige Niederschläge, welche je nach der Dauer der Einwirkung des Chlors verschiedene Zusammensetzung (von 6,6 bis 14 Proc. Chlor) besitzen. Ausser Chlor tritt indessen auch Sauerstoff, vielleicht als Wasser, ein.

In Ammoniak lösen sich diese Niederschläge leicht auf, und es entsteht Salmiak neben einem an Sauerstoff reicheren Körper, als der ursprüngliche eiweissartige Stoff war. Man hat diese nur wenig bekannten Stoffe früher Oxyproteïne genannt.

852. Behandelt man die eiweissartigen Stoffe mit Königswasser (indem man zuerst in concentrirter Salpetersäure löst und hierauf concentrirte Salzsäure zusetzt), so destilliren ölartige dem Chlorpikrin (319) und Trinitroform (31) homologe und in den Eigenschaften ähnliche Verbindungen über, die als Chlorazole bezeichnet wurden; man hat besonders zwei Körper, $C_4 H_2 Cl_3 X$ und $C_4 H_2 Cl_2 X_2$, bestimmt unterschieden. Unter den nicht flüchtigen in der Retorte zurückbleibenden Producten sind Oxalsäure, Fumarsäure, sowie unvollständig bekannte Chlor- und Nitroverbindungen aufgefunden worden. Aller Stickstoff und Schwefel der eiweissartigen Körper traten bei dieser Behandlung aus.

853. Durch gleichzeitige Einwirkung von Säuren und Sauerstoff (z. B. bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein, oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure) erleiden die eiweissartigen Stoffe eine weitgehende Zersetzung und liefern eine grosse Anzahl von Producten, von welchen man in-

dessen nur die mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigenden genauer kennt. Alle eiweissartigen Stoffe liefern hierbei die nämlichen Producte, aber in verschiedenem Verhältniss gemengt.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein erhält man:

Saure Producte: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure.

Neutrale Producte: die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure (Propional), Buttersäure (Butyral) und Benzoësäure (Bittermandelöl).

Die basischen Producte, welche mit der Schwefelsäure vereinigt bleiben, kennt man nicht genauer; man weiss nur, dass neben Ammoniak flüchtige organische Basen entstehen.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali entstehen im Allgemeinen dieselben Producte, nur tritt statt der Aldehyde eine Anzahl von Nitrilen auf, wie Blausäure und Valeronitril.

Bei der Oxydation derselben, namentlich des Fibrins, mit übermangansaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Benzoësäure (auch Harnstoff?) und andere Producte.

Bei der freiwilligen Zersetzung (Fäulniss) der eiweissartigen Stoffe, welche bei mittlerer Temperatur im feuchten Zustande sehr rasch eintritt (besonders bei Gegenwart von etwas Alkali), entstehen wesentlich dieselben Producte, wie bei der Zersetzung durch Alkalien und Säuren, nämlich eine bedeutende Menge flüchtiger fetter Säuren (besonders Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure), Ammoniak und flüchtige organische Basen, Leucin und Tyrosin, Leucinsäurenitril, ein flüchtiger krystallinischer Stoff vom Geruch der Fäces, und amorphe, nicht genau bekannte Körper.

### Emulsin, Diastase, Hefe.

854. Den eiweissartigen Stoffen ähnlich, doch in manchen Eigenschaften von ihnen abweichend, verhalten sich einige Pflanzenstoffe, welche durch ihre ausgezeichnete Wirkung als Fermente besonders Berücksichtigung verdienen.

Es gehört hierher namentlich das in den Mandeln vorkommende Emulsin, die Diastase, welche sich bei dem Keimen des Getreides bildet, Myrosin, das specifische Ferment der Myronsäure, woran sich die Hefe anschliesst.

855. Emulsin oder Synaptase. Dasselbe ist in den süssen und bitteren Mandeln enthalten und lässt sich aus den ersteren in folgender Weise darstellen. Die durch Pressen möglichst von Fett befreiten süssen Mandeln werden zerstossen und, in Wasser vertheilt, einige Stunden stehen gelassen, wobei das Emulsin sich löst, während die unlöslichen Theile der Mandeln als rahmartige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheiden. Man scheidet aus der klaren Lösung durch Zusatz von Essigsäure das gelöste Legumin ab, und fällt endlich durch Vermischen mit Weingeist das Emulsin aus der Lösung, welches mit Weingeist, zuletzt mit absolutem Alkohol abgewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet wird.

Man erhält so das Emulsin in Gestalt einer weissen, bröckelichen Masse, die neben dem organischen Stoff eine beträchtliche Menge phosphorsaurer Erdalkalien (20 bis 36 Proc.) enthält. Es ist nach dem Trocknen in Wasser nicht mehr vollkommen löslich, doch wird es grösstentheils davon gelöst. Die Lösung besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker, sowie Salicin in Saligenin und Zucker zu zerlegen. Das Emulsin wird durch Kochen in wässeriger Lösung nicht coagulirt, verliert aber dabei die Eigenschaft, obige Zersetzungen zu bewirken; in trocknem Zustande kann es dagegen ohne Verlust dieser Eigenschaft auf 100° erhitzt werden. Die Zusammensetzung des Emulsins weicht bedeutend von derjenigen der albuminartigen Körper ab; es enthält nämlich nach Abzug der Aschenbestandtheile in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 42,9 |
| Wasserstoff | 7,1 |
| Stickstoff | 11,5 |
| Sauerstoff | 37,3 |
| Schwefel | 1,2 |
| | 100,0. |

Das Emulsin wird weder von organischen noch von unorganischen Säuren aus seinen Lösungen gefällt, dagegen durch einfach-essigsaures Bleioxyd fast vollständig. In wässeriger Lösung erleidet das Emulsin nach einigen Tagen eine vollständige Zersetzung unter Bildung einer bedeutenden Menge von Milchsäure.

856. Diastase. Mit diesem Namen hat man eine Substanz bezeichnet, welche sich bei dem Keimen der Getreidekörner bildet und besonders durch die Fähigkeit ausgezeichnet ist, Stärkmehl in Dextrin und Zucker überzuführen. Es ist noch nicht gelungen, diesen Stoff in reinem Zustande darzustellen; am besten noch auf folgende Weise. Frisch gekeimte Gerste wird zerdrückt und mit Wasser angerührt einige Zeit digerirt, worauf man die Lösung abpresst und bis 75° erwärmt, bis das Albumin coagulirt und abgeschieden ist. Man versetzt nun die filtrirte Flüssigkeit mit starkem Alkohol und erhält die Diastase als flockigen farblosen Niederschlag, der gesammelt und in gelinder Wärme getrocknet wird, wobei er zu einer gummiartigen Masse sich zusammenzieht. Sie löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist, nicht in starkem Alkohol; die wässerige Lösung reagirt neutral, zersetzt sich aber bald und reagirt hierauf stark sauer. Ein Gewichtstheil dieser Diastase ist im Stande, 2000 Gewichtstheile in Wasser vertheiltes Stärkmehl unter Umwandlung in Dextrin aufzulösen, was um so rascher geschieht, wenn man dabei gelinde erwärmt; die Temperatur darf dabei indessen 70° bis 75° nicht übersteigen, da beim Kochen die Diastase ihre Einwirkung auf Stärkmehl vollständig verliert.

857. Hefe nennt man im Allgemeinen den bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten sich abscheidenden festen Körper, der durch die Eigenschaft charakterisirt ist, die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken. Man unterscheidet gewöhnlich zweierlei Hefe, nämlich Oberhefe und Unterhefe. Erstere scheidet sich an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeiten ab, letztere sammelt sich auf dem Boden derselben an.

Wir haben schon früher angeführt, dass die Hefe eine eigenthümliche Form besitzt und können nun die Bestandtheile derselben näher beschreiben. Betrachtet man die Hefe unter dem Mikroskop, so sieht man, dass sie aus einer grossen Anzahl kleiner Bläschen besteht, die mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Dieselben besitzen meistens eine ovale Form und verschiedene Grösse, die höchstens bis 0,01 Millimeter steigt. Sie sind entweder einzeln oder zu Haufen oder Ringen vereinigt.

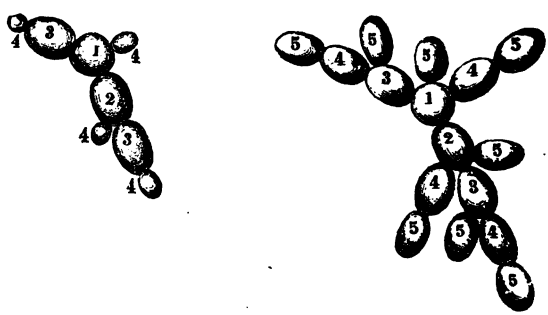
Die Form der Hefekügelchen ist bei der Ober- und Unterhefe nicht wesentlich verschieden, wohl aber ihre Anordnung; die Oberhefe bildet sich besonders in Temperaturen von 18°

bis 25°, die Unterhefe zwischen 0° und 7°. Man hat einzelne Kügelchen von Oberhefe (Fig. 35) in einem Malzauszug unter das Mikroskop gebracht und dann folgende (in den Figuren 35 bis 42 dargestellte) Veränderungen eintreten sehen. Nach einiger Zeit beobachtete man an einer Stelle des Kügelchens 1 eine Ausbauchung, die allmälig zunahm, bis das neue Kü-

Fig. 35. Fig. 36. Fig. 37. Fig 38.

gelchen 2 (Fig. 36) zuletzt die Grösse des Kügelchens 1 erreichte. An beiden Kügelchen bildeten sich hierauf neue Auswüchse 3 (Fig. 37 und 38), die fortwährend zunahmen; in gleicher Weise zeigten sich nach Verlauf einiger Zeit an allen einzelnen Kügelchen neue Ausbauchungen 4 (Fig. 39), die allmälig die Form von Kügelchen annahmen. Nach Verlauf von 3 Ta-

Fig. 39. Fig. 40.



gen waren aus 9 Kügelchen 30 neue entstanden (Fig. 42), welche 6 verschiedenen Generationen angehörten. Jedes einzelne Kügelchen enthält eine klare Flüssigkeit in eine Haut eingeschlossen, so dass zwischen den verschiedenen Kügelchen keine Verbindung der Flüssigkeit stattfindet. Diese Kügelchen stellen daher eine Art von Zellen dar, die sich durch Knospen vermehren, ähnlich den Zellen der Pflanzen. Hat die Zelle

ihre grösste Ausdehnung erlangt, so bilden sich im Innern derselben kleine Körnchen, welche in der Flüssigkeit umher-

Fig. 41.

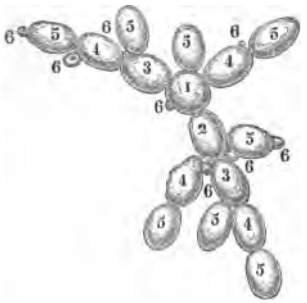
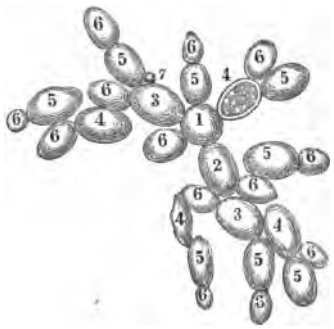


Fig. 42.



schwimmen, bis zuletzt die ganze Zelle mit kleinen Körnern gefüllt ist.

Die Unterhefe unterscheidet sich besonders dadurch von der Oberhefe, dass sie aus einer Menge einzelner Zellen von der verschiedenen Grösse besteht, die unter einander keinen Zusammenhang zeigen. Vermuthlich vermehren sie sich dadurch, dass die einzelnen Zellen zerplatzen und aus jedem Körnchen des Inhalts sich eine neue Zelle bildet.

Die Oberhefe bewirkt in zuckerhaltigen Pflanzensäften eine rasche, stürmische Gährung, wobei die Gasblasen die Hefentheilchen in die Höhe heben und als Schaum oben erhalten; die Unterhefe bewirkt dagegen eine im Verhältniss langsame und länger dauernde Gährung. Die chemische Untersuchung der Hefen hat gezeigt, dass die Hülle der Zellen sowohl in den Eigenschaften als in der Zusammensetzung mit der Cellulose übereinkommt, während der Inhalt wesentlich durch eine albuminartige Substanz gebildet wird. Behandelt man nämlich Hefe mit verdünnter Kalilauge, so trennt sich die Haut der Zellen, und der Inhalt derselben löst sich in der Kalilauge auf, woraus durch Zusatz von Essigsäure weisse Flocken gefällt werden, die nach dem Trocknen gelb, spröde und hornartig sind. Ihre Zusammensetzung ist:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 55,1 |
| Wasserstoff | 7,5 |
| Stickstoff | 14,0 |
| Sauerstoff } Schwefel } | 23,4 |
| | 100,0. |

Man hat auch die ganze Hefe (das Gemenge von Cellulose und albuminartigem Stoff) der Analyse unterworfen und dafür folgende Zusammensetzung gefunden:

| | Oberhefe | Unterhefe |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,4 | 47,6 |
| Wasserstoff | 6,7 | 6,3 |
| Stickstoff | 12,4 | 9,8 |
| Sauerstoff } Schwefel } | 31,5 | 36,3 |
| | 100,0. | 100,0. |

Ausserdem enthält die Hefe Aschenbestandtheile, besonders phosphorsaure Alkalien und Erdalkalien. Versetzt man eine Zuckerlösung mit einem Ammoniaksalz, phosphorsauren Alkalien und Erden und bringt ein Minimum von Hefekügelchen hinzu, so wachsen diese unter Aufnahme von Ammoniak und Salzen, und bewirken dabei die alkoholische Gährung des Zuckers. Fehlt dagegen Ammoniak (oder stickstoffhaltige Verbindungen überhaupt), so vermehren sich die Hefekügelchen nicht, und sie sind nur im Stande eine begrenzte Menge von Zucker in Gährung zu versetzen. Auch bei Abwesenheit von Zucker vermehrt sich die Hefe nicht.

Ihrem ganzen Verhalten nach lässt sich die Hefe als eine äusserst einfach organisirte Pflanze betrachten.

Die Hefe hat eine ausgedehnte Anwendung in den Gewerben, besonders der Bierbrauerei, Branntweinbrennerei, Bäckerei. Beim Aufbewahren in gewöhnlicher Temperatur verliert sie sehr rasch ihre Wirkung; möglichst von Flüssigkeiten befreit (Presshefe) und in niederer Temperatur aufbewahrt, behält sie ihre Wirkung zwei bis drei Wochen lang unverändert. Durch Kochen verliert sie die Fähigkeit, Gährung zu erregen, und erlangt sie erst nach mehreren Stunden wieder, doch in sehr vermindertem Grade. Bei längerem Stehen mit Wasser geht die Hefe, wie die eiweissartigen Stoffe, in stinkende Fäulniss über, und bildet dabei ähnliche Producte wie letztere.

## Isolirt stehende Thierstoffe.

### Cerebrin (Cerebrinsäure): $C_{84}H_{83}NO_6$.

858. Das Gehirn giebt bei Behandlung mit kochendem Wasser an dieses Inosit, Kreatin, Milchsäure, flüchtige fette Säuren, Harnsäure, sowie eine dem Glycocoll homologe Base ($C_{10}H_{11}NO_4$?) ab; aus dem coagulirten Rückstande zieht kochender Aether (oder Aetherweingeist) viel Cholesterin, ein phosphorhaltiges Fett (Lecithin?), feste und flüssige fette Säuren, sowie einen neutralen stickstoffhaltigen Körper aus, der jetzt als Cerebrin bezeichnet wird, während er früher Cerebrinsäure genannt wurde. Das beim Erkalten der ätherischen Lösung sich abscheidende Gemenge hinterlässt beim Ausziehen mit kaltem Aether nur Cerebrin.

Es ist ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das unter dem Mikroskop als rundliche Kugeln erscheint. Es ist in Alkohol oder Aether nur in der Wärme löslich, in Ammoniak, Kalilauge oder Barytwasser ist es unlöslich. In kochendem Wasser quillt es ähnlich wie Stärke auf. Salzsäure und Salpetersäure zersetzen es beim Kochen. Schon bei 80° fängt es, unter bräunlichgelber Färbung, sich zu zersetzen an.

### Horn, Haare, Epidermis.

859. Das Horn, die Haare, Wolle, Epidermis, Federn, Nägel, Hufe und ähnliche thierische Gebilde kommen einander in ihrem chemischen Verhalten sehr nahe. Sie sind sämmtlich aus verschiedenen Formelementen zusammengesetzt, die man noch nicht zu trennen vermochte. In Alkalien lösen sie sich zum grössten Theil beim Kochen unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak, und auf Zusatz von Essigsäure schlagen sich weisse Flocken nieder, während Schwefelwasserstoff entweicht. Durch längeres Kochen mit Schwefelsäure werden sie unter Bildung von viel Leucin und Tyrosin zersetzt.

Durch Behandlung mit kochendem Wasser kann man nur sehr wenig aus diesen Thierstoffen auflösen, aber das bei einem

Druck von 8 Atmosphären stark erhitzte Wasser löst einen grossen Theil derselben auf (die Haare fast ganz). Die Lösung gelatinirt nicht beim Erkalten; sie riecht stark nach Schwefelwasserstoff und wird durch Bleiessig, Chlor, Gerbsäure und concentrirte Säuren gefällt.

Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist den Analysen zufolge (nach Abzug der Aschenbestandtheile):

| | Haare. | Horn. | Nägel. | Wolle. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,8 | 50,7 | 50,2 | 49,8 |
| Wasserstoff | 6,4 | 6,7 | 6,8 | 7,0 |
| Stickstoff | 17,1 | 17,3 | 16,9 | 17,7 |
| Sauerstoff, Schwefel | 26,7 | 25,3 | 26,1 | 25,5 |
| | 100,0. | 100,0. | 100,0. | 100,0. |

Der Schwefelgehalt der Haare wurde im Mittel zu 5,0 Proc. der des Horns zu 3,4 Proc., in Pferdehufen 4,2 Proc. gefunden.

### Sericin (Fibroïn).

860. Es ist der Hauptbestandtheil der Seide, und wird aus Rohseide (welche ausserdem leimgebende und eiweissartige Stoffe enthält) durch längere Behandlung mit kalter verdünnter Natronlauge und Auswaschen mit angesäuertem Wasser erhalten. Es ist farblos, von der Form der Fäden, aber nicht mehr elastisch, sondern spröde. Es löst sich in kochenden Alkalien und in concentrirten Säuren auf. Auch basisch kohlensaures Kupferoxyd-Ammoniak, sowie Nickeloxydul-Ammoniak lösen es auf. Säuren fällen es aus diesen Lösungen wieder unverändert. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man daraus Leucin und Tyrosin. Die Zusammensetzung des Sericins ist nach der Analyse:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 49,1 |
| Wasserstoff | 6,5 |
| Stickstoff | 17,6 |
| Sauerstoff | 26,8 |
| | 100,0. |

### Chitin.

861. Das Chitin findet sich in den Flügeldecken der Käfer, sowie als Bedeckung anderer Thiere niederer Classen, z. B. der

Crustaceen. Da es in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren selbst beim Sieden unlöslich ist, so gewinnt man es rein aus den Thierstoffen, in welchen es vorhanden ist (zweckmässig aus den Flügeldecken der Maikäfer), indem man dieselben mit den erwähnten Lösungsmitteln, zuletzt noch mit Alkohol und Aether behandelt. Es hinterbleibt hierbei von der Structur des angewendeten Materials. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es ohne Färbung auf. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Löst man Chitin in concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und kocht, so bildet sich eine ansehnliche Menge von gährungsfähigem Zucker, neben Ammoniak.

Nach einigen Angaben soll das Chitin kein homogener Körper, sondern ein inniges Gemenge von Cellulose mit einem eiweissartigen Körper sein. Die Cellulose lasse sich durch Kupferoxyd-Ammoniak daraus ausziehen.

Die Analysen ergeben folgende Zusammensetzung des Chitins:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 46,7 | 46,3 |
| Wasserstoff . . . . . | 6,6 | 6,4 |
| Stickstoff . . . . . | 6,5 | 6,1 |
| Sauerstoff . . . . . | 40,2 | 41,2 |
| | 100,0. | 100,0. |

## Schleimstoff.

861. Die auf den Schleimhäuten sich abscheidende halbflüssige Masse, der sogenannte thierische Schleim, ist in ihren Eigenschaften ziemlich verschieden, je nach der Natur und dem Zustande der Schleimhäute; stets enthält sie in einer dicken Flüssigkeit vertheilte feste Theile, namentlich Epithelien. Durch Ausziehen der mit Glaspulver zerriebenen Speicheldrüsen mit kaltem Wasser erhält man reichliche Mengen von Schleimlösung. Beim Kochen gerinnt die Lösung nicht, aber wohl auf Zusatz von Alkohol. Essigsäure scheidet den Schleimstoff in dicken Flocken ab, die sich zu dem Blutfibrin ähnlichen Massen vereinigen. Mineralsäuren geben gleichfalls Niederschläge, die in überschüssigen Säuren leicht löslich sind. Gerbsäure und basisch essigsaures Bleioxyd fällen die Lösung stark; neutrales essigsaures Bleioxyd, Alaun und Sublimat geben nur geringe Trübung. Beim Kochen mit Schwefelsäure

erhält man unter anderen Producten daraus Leucin und Tyrosin. Die Analyse des Schleims ergab die Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 52,1 |
| Wasserstoff | 7,0 |
| Stickstoff | 12,5 |
| Sauerstoff | 28,4 |
| | 100,0 |

# Alphabetisches Register.


A.

Acediamin 505.
Acetal 332.
Acetamid 504.
— salpetersaures 505.
Acetanilid 506.
Acetin 352.
Acetobichlorhydrin 353.
Acetochlorhydrin 353.
Aceton 142.
— zweifach gechlortes 144.
— fünffach „ 144.
Acetone 125.
Acetonitril 258.
Acetosalicyl 195.
Acetylchlorid 138. 141.
Acetylen 344.
Acetylhyperoxyd 140.
Acetylsäure 129.
Aconitsäure 230.
Aconsäure 232.
Acraldehyd 189.
Acrol 161.
Acroleïn 161.
Acronsäure 161.
Acrylalkohol 307.
Acryljodür 309.
Acryloxyd, oxalsaures 287.
Acrylsäure 161.
Acrylsulfür 307.
Adipinsäure 218.
Aepfelsäure 217.
— -Salze 217.
Aesculetin 560.
Aesculin 560.
Aethal 304.
Aether 271.
— anästheticus 293.
Aetherarten 249.
— zusammengesetzte 275.
Aetherin 283.
Aetherol 283.
Aethermilchsäure 279.
Aetherphosphorsäuren 284.
Aethersäuren 250. 282.
Aethersalicylsäure 285.
Aetherschwefelsäure 282.
Aetherschweflige Säure 264.
Aethersulfokohlensäure 286.
Aetherweinsäure 285.
Aethionsäure 338.
Aethoxacetsäure 280.
Aethstannäthyl 384.
Aethyl 274.
Aethylacetamid 505.
Aethyläthylenoxydhydrat 332.
Aethylalkohol 267.
Aethylamin 408.

Aethylamin, chlorwasserstoffsaures 408.
— kohlensaures 409.
— salpetersaures 409.
— schwefelsaures 409.
Aethylaminplatinchlorür 409.
Aethylamyl 298.
Aethylanilin 422.
— jodwasserstoffsaures 422.
Aethylbromür 287.
Aethylbrucin 450.
Aethylbrucinjodid 450.
Aethylbutyl 296.
Aethylcarbaminsäure 514.
Aethylchinin 446.
Aethylchininjodid 446.
Aethylchinolinjodid 432.
Aethylchlorür 286.
Aethylcodeïn 443.
Aethylconiin 433.
Aethylcyanamid 504.
Aethylcyanür 288.
Aethyldiacetamid 505.
Aethyldithionsäure 283.
Aethylen 322.
Aethylenäther 330.
Aethylenätherschwefelsäure 336.
Aethylenätherschweflige Säure 336.
Aethylenalkohol 329.
Aethylenamine 485.
Aethylenbromid 326.
Aethylenchlorid 324.
Aethylencyanid 327.
Aethylendiamin 435.
Aethylenharnstoff 487.
Aethylenjodid 327.
Aethylenmercaptan 334.
Aethylenäther 331.
— -Arten 331.
Aethylenoxyd 330.
— bromwasserstoffsaures 328.
— butteressigsaures 334.
— chlorwasserstoffsaures 330.
— essigsaures 333.
— zweifach-benzoësaures 333.
Aethylenoxydamine 475.
Aethylenoxydhydrat 329.
Aethylenoxysulfid 335.
Aethylensulfid 335.
Aethylglycol 329.
Aethylglycolsäure 280.
Aethylharnstoff 485.
Aethylhydrin 355.
Aethyljodür 287.
Aethylkakodyl 372.
Aethylkreatinin 464.
Aethylmethyläther 273.
Aethylmilchsäure 199.
Aethylmilchsäureäther 279.
Aethylmorphin 442.
Aethylmorphinjodid 442.
Aethylnaphtalidinjodür 431.
Aethylnitranilin 422.
Aethyloxaminsäure 512.
Aethyloxyd 241.
— ameisensaures 276.
— benzoësaures 278.
— borsaures 276.
— buttersaures 277.
— butylmilchsaures 280.
— chlormilchsaures 280.
— chlorpropionsaures 280.
— citronensaures 281.
— cyansaures 281.
— essigsaures 277.
— glycolsaures 280.
— kieselsaures 275.
— kohlensaures 275.
— margarinsaures 277.
— milchsaures 279.
— oxalsaures 278.
— phosphorsaures 284.
— salicylsaures 285.
— salpetersaures 275.
— salpetrigsaures 275.
— schwefelsaures 276.
— valeriansaures 277.
— weinsaures 280.
Aethyloxyd-Hydrat 267
— -Kali 270.
— -Schwefelsäure 282.
— -Weinsäure 285.
— -Zinkoxyd 364.
Aethylpicolin 416.
Aethylpicolinjodür 416
Aethylpiperidin 554.

Aethylstrychnin 411.
Aethylwasserstoff 274.
Alanin 471.
Alanine 464.
Albumin 673.
— des Blutes 675.
— der Eier 673.
— des Eigelbes 675.
Aldehyd 137.
Aldehydammoniak 138.
— schwefligsaures 139.
Aldehydenchlorid 138.
Alizarin 623.
Alkaloïde 391.
Alkargen 369.
Alkarsin 368.
Alkohol 251.
Alkoholate 270.
Alkohole 242.
— dreiatomige 346.
— einatomige 245.
— mehratomige 317.
— zweiatomige 318.
Alkoholgährung 268.
Alkoholometer 270.
Alkoholradicale, deren Metallverbindungen 362.
Allantoïn 657.
Allantursäure 657.
Alloxan 651.
Alloxansäure 652.
Alloxantin 654.
Allyl 309.
Allyläther 308.
Allylalkohol 307.
Allylbromür 308.
Allylchlorür 308.
Allylcyanür 312.
Allylen 346.
Allyljodür 309.
Allyloxyd 308. 310.
— essigsaures 308.
— -Kali 309.
— oxalsaures 309.
— -Silberoxyd, salpetersaures 310.
Allylschwefelsäure 308.
Allylsulfocyanür 311.
Allylsulfür 307. 309.
Allyltribromid 352.
Aloïn 606.
Alphaguajacol 641.
Alphaorsellsäure 281.
Alphatoluylsäure 178.
Aluminiumäthyl 389.
Amalinsäure 461.
Amarin 434.
Ameisenöl, künstliches 236.
Ameisensäure 126.
— -Aethyläther 276.
Ameisensäurehydrat 127.
Ameisensäuremethyläther 255.
Ameisensaure Salze 128.
Amidartige Verbindungen 496.
Amidbasen 406.
Amide 496.
— neutrale 497.
— secundäre 498.
— tertiäre 499.
Amidobenzamid 486.
Amidobenzoëäther 474.
Amidobenzoësäure 196. 473.
— salpetersaure 474.
— salzsaure 474.
— -Silberoxyd 474.
Amidophenylbenzamid 487.
Amidosäuren 473.
Aminsäuren 499. 511.
Ammelid 439.
Ammelin 438.
Ammoniumbasen 398. 412.
— phosphorhaltige 498.
Amygdalin 564.
Amygdalinsäure 564.
Amyl 298.
Amyläther 297.
— -Verbindungen 299.
— -Schwefelsäure 300.
Amyläthyläther 298.
Amyläthylanilin 423.
Amylalkohol 297.
Amylamin 409.
— chlorwasserstoffsaures 410.
Amylanilin 422.
Amylchlorhydrin 357.
Amylchlorür 301.
Amylcyanür 301.

Amyldithionsäure 300.
Amylen 342.
Amylenalkohol 343.
Amylenbromid 343.
Amylenjodwasserstoff 343.
Amylenhydrat 343.
Amylenoxyd 344.
— essigsaures 343.
Amylenoxydhydrat 343.
Amylenoxydamin 667.
Amylglycidäther 357.
Amylglycol 343.
Amylglycolsäure 280.
Amyljodür 301.
Amylmercaptan 302.
Amylmethyläther 298.
Amyloïd 545.
Amyloxyd 297.
— essigsaures 299.
— oxalsaures 299.
— salpetersaures 299.
— salpetrigsaures 299.
— valeriansaures 299.
Amyloxydhydrat 297.
Amyloxyd-Oxalsäure 300.
— -Schwefelsäure 300.
— schweflige Säure 300.
— -Sulfokohlensäure 301.
Amyl, Schwefelverbindungen 301.
Amylstrychnin 449.
Amylum 538.
Amylurethan 513.
Amylwasserstoff 298.
Amyrin 643.
Analyse, organische 4.
Anchoïnsäure 215.
Angelicasäure 163.
— mit Essigsäure 163.
— wasserfreie 163.
Anhydride 123.
Anilinreihe 414. 416.
Anilin 416.
— chlorwasserstoffsaures 417.
— oxalsaures 418.
— phosphorsaures 417.
— schwefelsaures 417.
Anilin-Substitutionsproducte 418.
Anilinharnstoff 486.
Anilinfarbstoffe 427.
Anilinsalze 417.
Anilotinsäure 193.
Anilsäure 193.
Animeharz 642.
Anisol 198.
Anisöl 630.
Anisstearopten 630.
Anisylige Säure 197.
Anisylsäure 197.
Anthracen 625.
Anthranilsäure 514.
Antiarin 605.
Antimonbiamyl 379.
Antimonoxyd-Kali, weinsaures 222.
Antimonteträthyl 374.
Antimonteträthyloxyd 378.
Antimontetramethyl 375.
Antimontetramethyljodür 375.
Antimontetramethyloxyd, salpetersaures 375.
— schwefelsaures 375.
Antimontetramethyloxydhydrat 375.
Antimontriäthyl 376.
Antimontriäthylbichlorür 377.
Antimontriäthylbibromür 378.
Antimontriäthylbijodür 377.
Antimontriäthylbioxyd 378.
— salpetersaures 378.
Antimontriäthylbisulfür 378.
Antimontriamyl 378.
Antimontrimethyl 374.
Antiseptische Mittel 89.
Antiweinsäure 224.
Apiin 569.
Apoglucinsäure 533.
Appert'sche Methode 89.
Arabin 542.
Arachinsäure 159.
Arbutin 558.
Aromatische Säuren 167.
Arsenäthyliumoxyd 373.
Arsenäthylverbindungen 372.
Arsenbiäthyl 372.
Arsenbiäthylsäure 372.
Arsenbimethyl 366.
Arsenbimethyltrichlorid 370.

Arsenmethyläthyliumjodür 372.
Arsenmethylium 371.
Arsenmonomethylbichlorid 366.
Arsenmonomethylbioxyd 366.
Arsenmonomethylsäure 366.
Arsenmonomethyltetrachlorid 366.
Arsenmonomethylverbindungen 365.
Arsentetraethyl 373.
Arsentetramethyljodür 372.
Arsentetramethyloxydhydrat 372.
Arsentetramethylverbindungen 371.
Arsentriäthyl 373.
Arsentriäthyljodür 373.
Arsentriäthylsulfid 373.
Arsentriäthyloxyd 373.
Arsentrimethyl 371.
Asa foetida 634.
Asparagin 518.
— oxalsaures 518.
— -Kupferoxyd 518.
Asparaginsäure 519.
— chlorwasserstoffsaure 519.
Asphalt 647.
Assamar 529.
Athamanthin 604.
Atom, Definition 31.
Atropin 452.
Austracamphen 614.
Azobenzid 480.
Azobenzoësäure 170.
Azodianilin 426.
Azoxybenzid 480.

## B.

Baldriansäure 149.
— -Salze 150.
Balsame 635.
Basen, organische 391.
— phosphorhaltige 490.
— sauerstoff- u. schwefelfreie 408.
— sauerstoffhaltige 440.
— schwefelhaltige 488.
Basicität d. organischen Radicale 59.
Bassiasäure 159.
Bassoragummi 543.
Bassorin 543.
Baumöl 360.
Behensäure 159.
Beize 580.
Benzamid 506.
Benzanilid 507.
Benzeugenyl 633.
Benzidin 430.
Benzil 174.
Benzilsäure 174.
Benzin 183.
Benzochlorhydrin 353.
Benzoëalkohol 312.
Benzoëessigsäure 171.
Benzoëharz 639.
Benzoësäure 168.
— -Aethyläther 228.
— -Anhydrid 171.
— -Benzäther 318.
— -Substitutionsproducte 170.
— wasserfreie 171.
Benzoëschwefelsäure 288.
Benzoglycolsäure 201.
Benzohelicin 558.
Benzoïn 174.
Benzol 183.
Benzomilchsäure 206.
Benzon 182.
Benzonitril 188.
Benzophenid 183.
Benzophenon 169.
Benzosalicyl 195.
Benzoyl 168.
— Verwandlungen 182.
Benzoylbromid 176.
Benzoycin 353.
Benzoylchlorid 175.
Benzoylcyanid 176.
Benzoylhyperoxyd 172.
Benzoylhypersulfid 172.
Benzoyljodid 176.
Benzoylpiperidin 454.
Benzoylsalicylaminsäure 515.
Benzoylsalicylimid 515.
Benzoylwasserstoff 172.
Benzyl 314.
Benzyläther 313.
Benzylalkohol 312.

Benzylchlorür 314.
Benzylcyanid 314.
Benzyloxyd, benzoësaures 313.
— essigsaures 313.
— zimmtsaures 313.
Benzylwasserstoff 313.
Berberin 452.
Bergamottöl 617.
Berlinerblau 107. 108.
Bernstein 645.
Bernsteinbitumen 646.
Bernsteinsäure 211.
— -Salze 212.
— wasserfreie 212.
Bernsteinschwefelsäure 239.
Betaguajacol 641.
Betaorcin 585.
Betanitranilin 420.
Betaorsellsäure 582.
Bezoar 574.
Biacetochlorhydrin 353.
Biätherphosphorsäure 284.
Biäthylamin 411.
Biäthylanilin 423.
— bromwasserstoffsaures 423.
Biäthylpiperidinammoniumjodür 554.
Biamylamin s. Diamylamin.
Bibrombernsteinsäure 212. 219.
Bibrombrenzweinsäure 232.
Bibromäthylen 326.
Bibromäthylenbromid 327.
Bibrom s. Dibromanilin.
Bibromisatin 599.
Bibromjodoform 265.
Bibromphenylsäure 186.
Bichloräther 291.
Bichloräthylen 325.
Bichloranilin 419.
Bichlorchinonsäure 227.
Bichloressigäther 293.
Bichlorisatin 599.
Bichlorisatinsäure 599.
Bichlorjodoform 265.
Bichlormethyl 260. 268.
Bichlormethyläther 261.
Bichlormethyloxyd, essigsaures 262.
Bichlorphenylsäure 185.
Bichlortoluol 314.
Bienenwachs 307.
Bijodmethylamin 407.
Bilifulvin 667.
Biliphäin 667.
Biliverdin 667.
Bimethylamin 410.
Binitranisol 198.
Binitroarbutin 558.
Binitrobenzol 184.
Binitrobenzon 183.
Binitrocumol 315.
Binitrocymol 316.
Binitrohydrochinon 228.
Binitromesitylol 145.
Binitronaphtalin 621.
Binitrophenylsäure 186.
Binitrotoluol 314.
Bittermandelöl 172.
Bitterstoffe 603.
Bitumen 647.
Biuret 582.
Blattgrün 603.
Blausäure 99.
Bleiäthylverbindungen 385.
Bleibiäthyl 385.
Bleiessig 133.
Bleisesquiäthyl 385.
Bleisesquiäthylchlorür 385.
Bleisesquiäthyloxyd 386.
— schwefelsaures 386.
Bleiweiss 132.
Bleizucker 132.
Blutfarbstoff 678.
Blutfaserstoff 680.
Blutkuchen 680.
Blutkügelchen 676.
Blutlaugensalz 106.
Boraxweinstein 223.
Borneen 629.
Borneocamphor 628.
Borbiäthylchlorür 390.
Bortriäthyl 389.
Bortrimethyl 390.
Brechweinstein 222.
Brenzcatechin 577.
Brenzgallussäure 573.

Brenzkomensäure 234.
Brenzmorinsäure 577.
Brenzölsäure 216.
Brenzschlejmsäure 235.
Brenztraubensäure 225.
Brenzweinsäure 214.
— wasserfreie 215.
Brom, Nachweisung 6.
— quantitative Bestimmung 18.
Bromäthyl 287.
Bromacetylen 345.
Bromal 140.
Bromanilin 419.
Bromanisylsäure 197.
Bromcrotonsäure 232.
Bromglycolsäure 136.
Bromhydrin 352.
Bromisatin 599.
Bromisatyd 542.
Bromkohlenstoff 327.
Brommaleïnsäure 213.
Brommethyl 258.
Bromoform 265.
Bromphenylsäure 185.
Brompikrin 267.
Bromstibmethylium 375.
Bromtelluräthyl 387.
Bromtrinitroform 266.
Brucin 449.
Butteressigsäure 148.
Buttersäure 147.
— -Aethyläther 277.
— wasserfreie 148.
Buttersaure Salze 148.
Butinsäure 159.
Butyl 296.
Butylätherschwefelsäure 296.
Butylalkohol 295.
Butylamin 410.
Butylamyl 298.
Butylen 342.
Butylenalkohol 342.
Butyljodür 296.
Butylmilchsäure 207.
— -Aethyläther 280.
Butyloxydhydrat 295.
Butyral 149.
Butyralammoniak 148.
Butyramid 506.
Butyron 149.
Butyrylchlorid 149.

## C.

Cacotelin 450.
Caffeïdin 461.
Caffeïn 461.
Caffeegerbsäure 575.
Camphen, inactives 615.
Camphene 611.
Camphilen 613.
Camphinsäure 628.
Camphol 628.
Campholäther, stearinsaurer 629.
Campholen 628.
Campholsäure 628.
Camphor, gemeiner 627.
— japanischer 627.
— künstlicher 613.
— links drehender 628.
Camphorarten 610.
Camphoröl 629.
Camphorsäure 628.
Camphorsäureanhydrid 628.
Cantharidin 606.
Caprinaldehyd 154.
Caprinsäure 154.
Capronitril 301.
Capronsäure 154.
Capronyl 302.
Capronylalkohol 302.
Capronylchlorür 303.
Capronylen 344.
Capronylwasserstoff 302.
Caprylaldehyd 153.
Caprylalkohol 304.
Caprylon 154.
Caprylsäure 153.
— wasserfreie 154.
Caprylwasserstoff 302.
Caramel 529.
Carbamid 508.
Carbaminsäure 513.
— -Aethyläther 513.
— -Amyläther 513.

— -Methyläther 518.
Carbolsäure 184.
Carbolschwefelsäure 240.
Carbothialdin 489.
Carbylsulfat 388.
Carminsäure 592.
Carthamin 592.
Caseïn 683.
Catechu 576.
Catechugerbsäure 576.
Catechusäure 576.
Cellulose 545.
Cerebrinsäure 697.
Cerin 307.
Ceroten 344.
Cerotin 160.
Cerotylalkohol 304.
Ceten 344.
Cetin 305.
Cetyläther 305.
— -Schwefelsäure 305.
Cetylalkohol 306.
Cetyloxyd 305.
— margarinsaures 305.
— palmitinsaures 305.
Cetyloxydhydrat 304.
Cetyloxydnatron 305.
Chinagerbsäure 575.
Chinasäure 226.
Chinicin 446.
Chinidin 448.
Chinin 445.
— chlorwasserstoffsaures 446.
— schwefelsaures 446.
Chinoïdin 446.
Chinolin 482.
Chinon 227.
Chinovasäure 568.
Chinovin 568.
Chitin 698.
Chlor, Nachweisung 6.
— quant. Bestimmung 18.
Chloraceten 138.
Chloracetyl 141.
Chloracetyläthylenoxyd 334.
Chloracetylsäure 185.
Chloräthyl 286.
Chloral 140.
Chloraldehyd 142.
Chloranil 227.
Chloranilin 418.
— chlorwasserstoffsaures 419.
Chloranilsäure 227.
Chloranisylsäure 197.
Chlorazole 690.
Chlorbenzoësäure 177.
Chlorbenzol 174.
Chlorbenzoyl 175.
Chlorbenzoylchlorid 188.
Chlorcyan 109.
— fettes 110.
— flüssiges 110.
Chlorcyanwasserstoff 110.
Chloressigsäure 186.
Chlorhelicin 557.
Chlorhydrin 351.
Chlorisatin 418.
Chlorisatyd 542.
Chlorkakodyl, basisches 369.
— dreifach 370.
— einfach 369.
Chlorkohlenstoff, einfach 326.
— anderthalbfach 325.
— zweifach 264.
Chlormethyl 258.
Chlormilchsäureäther 280.
Chlornaphtalin 621.
Chlornaphtalinsäure 623.
Chlorobenzol 176.
Chloroform 263.
Chlorophyll 603.
Chloroxenaphtose 623.
Chlorpikrin 266.
Chlorpropionyl 205.
Chlorpropionyläther 280.
Chlorpropionylchlorid 279.
Chlorpropionylsäure 205.
Chlorsalicylige Säure 195.
Chlorsalylchlorid 198.
Chlorstibmethylium 375.
Chlortelluräthyl 355.
Cholacrol 664.
Cholalsäure 660.
Choleïnsäure 660.
Cholepyrrhin 667.
Cholesterilin 665.

Cholesterin 665.
Cholesterinsäure 664.
Cholestrophan 462.
Cholin 666.
Cholinplatinchlorid 666.
Choloïdansäure 664.
Choloïdinsäure 660.
Cholonsäure 659.
Cholsäure 658.
Chondrin 670.
Chromogene 579.
Chrysamminsäure 606.
Chrysen 625.
Chrysophansäure 586.
Cinchonicin 447.
Cinchonidin 448.
Cinchonin 447.
Cinnameïn 313. 638.
Cinnamol 181.
Cinnamyl 179.
Cinnamylchlorid 181.
Cinnamylwasserstoff 181.
Citrabibrombrenzweinsäure 232.
Citraconsäure 230.
— -Anhydrid 231.
Citramid 510.
Citranilid 511.
Citranilsäure 517.
Citren 617.
Citril 617.
Citrobianil 511.
Citronenöl 617.
Citronensäure 229.
— -Aethyläther 231.
— -Methyläther 240.
— -Salze 229.
Citronil 617.
Cochenille 592.
Codeïn 442.
Cörulinsäure 575.
Collidin 415.
Collodium 546.
Colophen 615.
Colophonium 637.
Columbin 607.
Coniin 432.
Convolvulin 562.
Conydrin 433.
Copaïvabalsam 617.
Copaïvaharz 638.
Copaïvaöl 617.
Copaïvasäure 638.
Copal 642.
Cotarnin 443.
Cresotinsäure 195.
Cresylsäure 188.
— -Hydrat 188.
Crotonsäure 162. 312.
Cryptidin 432.
Cumarin 630.
Cumarsäure 631.
Cumidin 429.
Cuminalkohol 316.
Cuminol 178. 315.
Cuminsäure 178.
Cuminursäure 521.
Cumol 315.
Cumyl 178.
Cumylchlorid 179.
Cumylcyanür 179.
Cyamelid 112.
Cyamelursäure 120.
Cyan 96.
— -Verbindungen 98
Cyanäthin 439.
Cyanäthyl 288.
Cyanäthylen 211.
Cyanäthylanilin 422.
Cyanamid 503.
Cyanammonium 102.
Cyananilid 424.
Cyananilin 421.
— chlorwasserstoffsaures 421.
— salpetersaures 421.
Cyanbenzyl 178.
Cyaneisen, anderthalbfach 104.
— einfach 104.
Cyaneisenkalium, anderthalbfach 106.
— einfach 105.
Cyaneisenmetalle 104.
Cyangold 104.
Cyangoldkalium 105.
Cyankalium 101.
Cyanmetalle, einfache 101.
Cyanmetalle, gepaarte 104.

Cyanmethyl 258.
Cyannickel 102.
Cyannickelkalium 103.
Cyanotriphenyldiamin 425.
Cyanpropylen 214.
Cyanquecksilber 103.
Cyansäure 111.
Cyansäureäthyläther 281.
Cyansäuremethyläther 256.
Cyansaure Salze 111.
Cyansilber 103.
Cyansilberkalium 103.
Cyanstibmethylium 375.
Cyanursäure 112.
— -Aethyläther 281.
— -Methyläther 256.
Cyanwasserstoffsäure 99.
Cymicinsäure 161.
Cymidin 429.
Cymol 315.
Cymylcyanür 316.
Cystin 490.

## D.

Dadyl 613.
Dampfdichte, Bestimmung 24.
Daturin 452.
Deuterocatechusäure 577.
Desoxalsäure und Aether 278.
Dextrin 544.
Diacetamid 503.
Diacetin 352.
Diäthylamarin, jodwasserstoffsaures 435.
Diäthylamin 411.
Diäthyläthylenoxyd 332.
Diäthylenalkohol 339.
Diäthylendiamin 435.
Diäthylhydrobenzamid 523.
Diäthylnicotin 434.
Diäthylnicotinjodür 434.
Diäthylconiin 433.
Diäthylcyanamid 504.
Diäthylhydrin 355.
Diäthyloxamid 509.
Diäthyloxaminsäureäther 512.
Diäthylpiperidin 454.
Diallylharnstoff 487.
Dialuramid 653.
Dialursäure 653.
Diamide 508.
Diamidobenzoëšäure 574.
Diamylamin 411.
Diastase 693.
Diazoamidobenzol 426.
Diazobenzoëamidobenzoëšäure 475.
Dibrombuttersäure 147.
Dibromessigsäure 136.
Dibromhydrin 352.
Dibromphloretinsäure 196.
Dibutyrin 353.
Dichloraceton 144.
Dichloräthylamin 408.
Dichlorhydrin 351.
Dichlornaphtalin 620.
Dicyandiamid 504.
Dicyandiamidin 504.
Diglycerylalkohol 358.
Diglycolamidsäure 470. 516.
Diglycolsäure 202.
Dijodessigsäure 136.
Dimargarin 353.
Dimethylamin 410.
Dimethyloxamid 509.
Dimethylparabansäure 462.
Dinitrobenzoëšäure 170.
Dinitrophloretinsäure 196.
Dinitrotyrosin 478.
Dioleïn 355.
Dioxyäthylen 331.
Dioxymethylen 320.
Dipalmitin 353.
Diphenylcitrimid 511.
Diphenylcitrodiaminsäure 517.
Diphenylendiamin 430.
Diphenylharnstoff 486.
Diphenyloxamid 509.
Disacryl 162.
Distearin 354.
Disulfätholsäure 337.
Disulfhydrin 357.
Disulfomethol säure 321.
Disulfonaphtalinsäure 628.
Ditereben 615.
Di-Verbindungen s. auch Bi-.

Diweinsäure 220.
Döglingsäure 165.
Doppelsäuren 236.
Dulcit 551.
Dulcose 551.
Dyslysin 660.

## E.

Eisessig 131.
Eisenoxyd, essigsaures 132.
Eiweiss 673.
Eiweissartige Stoffe 671.
— Zersetzung 688.
— Pflanzenstoffe 686.
Eläoptene 610.
Elaïdin 355.
Elaïdinsäure 165.
Elaldehyd 139.
Elayl 322.
Elaylbromid 326.
Elaylchlorid 324.
Elayljodid 327.
Elementaranalyse, organische 4.
Elemiharz 642.
Elemiöl 643.
Ellagsäure 574.
Emulsin 692.
Epichlorhydrin 356.
Epidermis 697.
Erdwachs 344.
Erucasäure 161. 165.
Erythrinäther 525.
Erythrinsäure 582.
Erythrit 583.
Erythroglucin 583.
Erythromannit 583.
Esdragonöl 630.
Essigäther 277.
Essigsäure 128.
— -Aethyläther 277.
— -Allyläther 308.
— -Amyläther 299.
— -Benzäther 313.
— -Benzoläther 174.
— -Capronyläther 303.
— -Mannitan 554.
— -Methyläther 256.
Essigsäure, Substitutionsproducte 135.
— -Triäthylenäther 339.
— wasserfreie 134.
Essigsäureanhydrid 134.
Essigsäurehydrat 131.
Essigsaure Salze 131.
Essigschwefelsäure 238.
Eucolin 537.
Eugenol 633.
Eugensäure 633.
Euxanthin 591.
Euxanthon 591.
Everninsäure 583.
— -Aethyläther 583.
Evernsäure 583.

## F.

Fällung, partielle 156.
Fäulniss 85. 691.
Farbstoffe 579.
— substantive 580.
Fenchelöl 630.
Ferment 86. 289.
Fermentöle 626.
Ferridcyan 106.
Ferridcyaneisen 107.
Ferridcyankalium 106.
Ferridcyansilber 107.
Ferridcyanwasserstoffsäure 107.
Ferrocyan 105.
Ferrocyankalium 105.
Ferrocyankupfer 106.
Ferrocyankupferkalium 106.
Ferrocyansilber 106.
Ferrocyanwasserstoffsäure 105.
Fette, natürliche 358.
Fette Säuren 122.
— feste 155.
— flüssige 126.
Fettsäure 165. 216.
Fibrin 680.
— des Blutes 680.
— des Fleisches 625.
Fibroïn 698.
Fichtelit 646.
Flavin 487.

Flechtenstoffe 580.
Fleischfibrin 682.
Fleischmilchsäure 206.
Florentiner Flaschen 609.
Formel, Ermittelung derselben 81.
Formonyl 263.
Formonyldiphenyldiamin 426.
Formylchlorid 263.
Formylsäure 127.
Fruchtzucker 534.
Fulminursäure 115.
Fumarsäure 218.
Furfuramid 524.
Furfurin 488.
Furfurol 236.
Fuselöl 297.

## G.

Gährung 86.
— geistige 268. 533.
— schleimige 533.
Gaïdinsäure 164.
Galbanum 644.
Galläpfel 560.
— -Gerbsäure 560.
Gallenfarbstoffe 667.
Gallenfett 665.
Gallensteine 665.
Gallenstoffe 658.
Gallhuminsäure 574.
Gallussäure 572.
Garancin 589.
Gaultheriaöl 192.
Gentianin 590.
Gerbsäuren 569.
Gerbstoffe 569.
Gerstenzucker 529.
Gliadin 687.
Globulin 676.
Glucinsäure 533.
Glucose 534.
Glucoside 558.
Glutin 611.
Glyceride 351.
Glycerin 348.
Glycerinäther, chlorwasserstoffsaurer 351.
Glycerinäther, zweifach-chlorwasserstoffsaurer 356.
Glycerindisulfhydrat 357.
Glycerinmonoschweflige Säure 358.
Glycerinmonosulfhydrat 357.
Glycerinphosphorsäure 350.
— -Schwefelsäure 350.
Glycerinsäure 349.
Glycerintrisulfhydrat 357.
Glyceryl 346.
Glycidätherarten 356.
— -Verbindungen 348.
Glycocholsäure 659.
Glycocoll 468.
— -Kupferoxyd 469.
— salpetersaures Kali 469.
— salpetersaures Silberoxyd 469.
— schwefelsaures 469.
— -Silberoxyd 469.
Glycocyamidin 465.
Glycocyamin 465.
Glycogen 537.
Glycolamid 515.
Glycolchloracetin 334.
Glycolchlorhydrin 330.
Glycolid 201.
Glycolin 428.
Glycolsäure 200.
Glycolsäureäther 280.
Glycolsäureanhydrid 201.
Glycyrretin 569.
Glycyrrhizin 568.
Glyoxal 203.
Glyoxylsäure 202.
Grubengas 246.
Grün, Schweinfurter 134.
Grünspan 133.
Guajacen 641.
Guajacharz 640.
Guajacol 641.
Guajacsäure 640.
Guanidin 456.
— salpetersaures 456.
— salzsaures 456.
— schwefelsaures 456.
Guanin 455.
Gummi 542.
Gummi arabicum 542.

Gummi elasticum 587.
Gummigutt 587.
Gummiharze 635.
Gummilack 643.
Gutta Percha 644.
Gythagin 567.

## H.

Haare 697.
Hämateïn 590.
— -Ammoniak 590.
Hämatin 678.
Hämatoïdin 679.
Hämatokrystallin 677.
Hämatoxylin 590.
Hanföl 861.
Harmalaroth 451.
Harmalin 450.
Harmin 451.
Harnsäure 648.
— Verwandlungen 650.
Harnstoff 479.
— -Chlornatrium 480.
— oxalsaurer 480.
— -Quecksilberoxyd 480.
— salpetersaurer 480.
— salpetersaures Silberoxyd 480.
— -Silberoxyd 481.
Harnstoffe, zusammengesetzte 483.
Hartharze 635.
Harz, weisses 638.
Harze 635.
— fossile 645.
Harzseifen 636.
Hefe 268. 693.
Helicin 557.
Hemipinsäure 443.
Hexäthylenalkohol 339.
Hexyl 302.
Hexylalkohol 302.
Hexylen 344.
Hexylwasserstoff 302.
Hippuramid 521.
Hippursäure 520.
Hippursäureäther 520.
Holzessig 131.
Holzgeist 253.
Homocuminsäure 316.
Homologe Reihen 66.
Honigsteinsäure 216.
Horn 697.
Hydramide 522.
Hydrarsin 370.
Hydrazobenzoësäure 170.
Hydrobenzamid 522.
Hydrobenzoïn 172.
Hydroberberin 453.
Hydrochinon 228.
— gechlortes 228.
— grünes 228.
Hydrochrysamid 607.
Hydrocyanharmalin 451.
— salzsaures 451.
Hydrocyannitroharmalin 451.
Hydropiperinsäure 455.
Hydrosalicylamid 523.
Hyocholalsäure 663.
Hyocholeïnsäure 662.
Hyochqlsäure 662.
Hypogäasäure 164.
Hypoxanthin 457.

## I.

Igasurin 449.
Imidbasen 410.
Imperatorin 605.
Indican 593.
Indifferente krystallisirbare Stoffe 604.
Indigblau 593.
— -Schwefelsäure 596.
— -Unterschwefelsäure 597.
Indigbraun 595.
Indigcarmin 597.
Indigglucin 594.
Indigküpe 540.
Indigleim 594.
Indigo 593.
Indigoschwefelsäuren 596.
Indigroth 595.
Indigsäure 193.
Indigweiss 595.
Indin 542.
Indinschwefelsäure 601.

Inosinsäure 683.
Inosit 548.
Inulin 541.
Invertzucker 534.
Ipomsäure 216.
Isäthionchlorid 337.
Isäthionsäure 336.
Isatimid 544.
Isatin 598.
Isatinsäure 598.
Isatinsäureschwefelsäure 601.
Isatinschwefelsäure 600.
Isatinsilber 598.
Isatyd 542.
Isobibrombernsteinsäure 213.
Isobrommaleïnsäure 219.
Isocyansäure 115.
Isodiglycoläthylensäure 586.
Isomere Körper 64.
Isonitrophenylsäure 186.
Isotribromhydrin 352.
Itabibrombrenzweinsäure 232.
Itakonsäure 231.

## J.

Jalappin 563.
Jalappinol 563.
Jalappinolsäure 564.
Jalappinsäure 563.
Jod, Nachweisung 6.
— quantitative Bestimmung 18.
Jodäthyl 287.
Jodäthylen 327.
Jodanilin 420.
— chlorwasserstoffsaures 420.
Jodcetyl 305.
Jodmethyl 258.
Jodoform 265.
Jodstibäthylium 378.
Jodstibmethylium 375.
Jodtelluräthyl 386.

## K.

Käseoxyd 472.
Käsestoff 683.
Kaffeegerbsäure 575.
Kakodyl 366.
Kakodylchlorür 369.
Kakodyloxyd 368.
— kakodylsaures 370.
— schwefelsaures 368.
Kakodylsäure 369.
— dreifach Chlorkakodyl 370.
Kaliapparat, Liebig'scher 9.
Kaliumäthyl 365.
Kautschin 618.
Kautschuk 644.
— vulkanisirter 645.
Kautschuköl 644.
Ketone 124.
Kieselsäure-Aethyläther 275.
Kino 575.
Kinogerbsäure 575.
Kirschgummi 543.
Kleber 687.
Kleesäure 209.
Kleister 539.
Knallquecksilber, Howard's 114.
Knallsäure 113.
Knallsilber 114.
Knoblauchöl 309.
Knochenleim 668.
Knorpelleim 670.
Kobaltidcyankalium 107.
Kohlenhydrate 528.
Kohlenwasserstoff 610.
Kohlensäure-Aethyläther 275.
Kohlenstoff, qualit. Bestimmung 4.
— quantitative Bestimmung 7.
Komensäure 233.
Korksäure 215.
Krapp 587.
Krapplack 588.
— -Farbstoff 590.
Kreatin 462.
— salpetersaures 463.
Kreatinin 463.
— -Chlorzink 464.
Kreosot 184.
Krystallin 416. 676.
Kumis 535.
Kupferoxydul, xanthogensaures 286.
Kyanol 416.

## L.

Lack 579.
Lackmus 584.
Lactamid 516.
Lactid 203.
Lactin 534.
Lactocaramel 534.
Lactose 535.
Lactyl 206.
Lactylchlorid 279.
Lantanursäure 657.
Laurostearinsäure 157.
Lecanoräther 582.
Lecanorsäure 581.
Lecithin 351.
Leder 669.
Legumin 687.
Leimgebende Stoffe 668.
Leimzucker 468.
Leinöl 361.
Leinölsäure 166.
Leiocome 544.
Lepargylsäure 215
Lepidin 432.
Leucin 472.
Leucinsäure 207.
Leucolin 432.
Leucotursäure 657.
Leucinsäurenitril 689.
Lichenin 541.
Lipinsäure 218.
Lithofellinsäure 663.
Lizarinsäure 588.
Lutidin 415.

## M.

Magnesiumäthyl 389.
Malamid 518.
Malaminsäure 519.
Maleïnsäure 218.
— -Anhydrid 219.
Malonsäure 210.
Mandelöl 361.
Mandelsäure 565.
Manna 549.
Mannazucker 549.
Mannid 550.
Mannit 549.
— -Bleioxyd 550.
— -Schwefelsäure 550.
Mannitan 549.
Mannitanweinsäure 555.
Mannitose 551.
Mannitsäure 550.
Margaramid 506.
Margarin 354.
Margarinsäure 157.
— -Aethyläther 277.
— -Cethyläther 305.
Meconin 444.
Mekonsäure 233.
Melamin 437.
— oxalsaures 438.
Melampyrin 551.
Melangallussäure 572.
Melanilin 424.
— chlorwasserstoffsaures 425.
Melanilin, salpetersaures 425.
Melansäure 195. 227.
Melen 344.
Melezitose 536.
Melin 562.
Melissinsäure 160.
Melissylalkohol 306.
Melitose 536.
Mellan 120.
Mellithsäure 216.
Mellon 120.
Mellonüre 119.
Mellonverbindungen 119.
Mellonwasserstoffsäure 119.
Mercaptan 289.
Mercaptide 289.
Mesabibrombrenzweinsäure 232. 233.
Mesaconsäure 231.
Mesitylol 144.
Mesityloxyd 144.
Mesoxalsäure 652.
Metaceton 145. 531.
Metacetonsäure 145.
Metacinnameïn 638.
Metacrol 162.
Metaldehyd 139.
Metamylen 343.

Metapectin 526.
Metapectinsäure 527.
Metastyrol 182.
Metaweinsäure 220.
Methionsäure 321.
Methoxacetsäure 280.
Methyl 254.
Methyläther 253.
Methylätherarten, neutrale 254.
Methylätherkohlensäure 256.
Methylätherschwefelsäure 257.
Methylätherschweflige Säure 257.
Methyläthylamylamin 412.
Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat 423.
Methyläthylconiin 433.
Methyläthyloxyd, salicylsaures 281.
Methylalkohol 253.
Methylamin 406.
— chlorwasserstoffsaures 407.
— -Goldchlorid 407.
— salpetersaures 408.
— schwefelsaures 408.
Methylbromür 258.
Methylcaprinal 154.
Methylcarbaminsäure 514.
Methylchlorür 258.
Methylconiin 433.
Methylcyanür 258.
Methyldithionsäure 257.
Methylenverbindungen 320.
Methylenalkohol 320.
Methylenjodid 320.
Methylenoxyd 320.
— zweifach essigsaures 320.
Methylenschweflige Säure 321.
Methylglycolsäure 280.
Methyljodür 258.
Methylmercaptan 259.
Methylönanthal 153.
Methyloxaminsäure 463.
Methyloxyd 253.
— ameisensaures 255.
— citronensaures 256.
— cyansaures 256.
— cyanursaures 256.
Methyloxyd, essigsaures 256.
— oxalsaures 256.
— salicylsaures 258.
— salpetersaures 255.
— salpetrigsaures 255.
— schwefelsaures 255.
Methyloxydhydrat 253.
Methyloxydschwefelsäure 257.
Methylparabansäure 465.
Methylschwefelverbindungen 259.
Methylsulfhydrat 259.
Methyluramin 465.
— oxalsaures 465.
Methylurethan 513.
Methylwasserstoff 263.
Milch der Säugethiere 685.
Milchsaft 635.
Milchsäure 203.
— -Aethyläther 279.
— -Anhydrid 208.
Milchsäurereihe 198.
Milchsäuresalze 205.
Milchzucker 534.
Mohnöl 364.
Mohnölsäure 166.
Molekül, Definition 31.
Monacetin 352.
Monamide 503.
Monardaöl 682.
Monobromäthylen 316.
Monobromäthylenbromid 326.
Monobrombenzol 187.
Monobrombernsteinsäure 212.
Monobrombuttersäure 147.
Monobromessigsäure 136.
Monobrommaleïnsäure 219.
Monobrompropylen 346.
Monobutyrin 353.
Monochloracetylchlorid 142.
Monochloräthylchlorür 292.
Monochloräthylen 325.
Monochloräthyloxyd 291.
Monochloressigsäure 135.
Monochlormethyl 260.
Monochlormethyläther 261.
Monochlormethylchlorür 261.
Monojodessigsäure 136.
Monoleïn 355.

Monomargarin 353.
Monopalmitin 353.
Monostearin 354.
Moosstärke 542.
Morin 574.
Morindin 589.
Morindon 589.
Moringerbsäure 574.
Morinsäure 574.
Morphin 441.
— chlorwasserstofffreies 442.
— schwefelsaures 442.
Mundleim 670.
Murexid 654.
Muskelfaserstoff 682.
Mycose 536.
Myricin 307.
Myristinsäure 157.
Myronsäure 566.
Myrosin 566.
Myroxylin 639.
Myrrhe 644.

## N.

Naphtalidin 431.
Naphtalin 619.
Naphtidin 431.
— chlorwasserstoffsaures 431.
Naphtylamin 431.
Naphtionsäure 624.
Narcotin 443.
Natriumäthyl 365.
Nelkenöl 633.
Nelkensäure 633.
Nelken-Benzoësäure-Anhydrid 633.
Nicotin 434.
Nitracrol 664.
Nitranilin 420.
— chlorwasserstoffsaures 421.
Nitranisol 198.
Nitranisylsäure 197.
Nitrilbasen 411.
Nitroamylum 541.
Nitrobenzamid 507.
Nitrobenzoësäure 170.
Nitrobenzol 184.
Nitrobenzonitril 188.
Nitrobenzoylwasserstoff 173.
Nitrocholsäure 266.
Nitrocinnamol 182.
Nitrococcussäure 593.
Nitrocumol 315.
Nitrocymol 316.
Nitroferridcyanmetalle 109.
Nitrogentianin 591.
Nitroglycerin 349.
Nitroharmalin 451.
Nitroharmin 452.
Nitrohippursäure 521.
Nitromannit 550.
Nitronaphtalin 621.
Nitrophenyl 187.
Nitrophenylsäure 186.
Nitrophtalsäure 622.
Nitroprussidnatrium 109.
Nitroprussidverbindungen 108.
Nitroquercit 552.
Nitrosalicylige Säure 191.
Nitrosalicylsäure 193.
Nitrostyrol 182.
Nitrosulfobenzoësäure 239.
Nitrotoluol 314.
Nitrotyrosin, salpetersaures 478.
Nitroweinsäure 225.
Nitroxylol 315.
Nitrozimmtsäure 180.
— wasserfreie 181.
Nussöl 361.

## O.

Oberhefe 693.
Octylalkohol 304.
Oelbildendes Gas 322.
Oel der holländischen Chemiker 324.
Oele, ätherische 609.
— ätherische sauerstoffhaltige 626.
— — schwefelhaltige 634.
— fette, nicht trocknende 360.
— flüchtige 609.
— trocknende 361.
Oelsäure 164.
Oelsäurereihe 160.
Oelsüss 348.
Oenanthal 152.
Oenanthol 152.

Oenanthsäure 155.
Oenanthylaceton 158.
Oenanthylalkohol 303.
— -Chlorür 303.
— -Milchsäure 207.
— -Schwefelsäure 303.
— -Wasserstoff 302.
Oenanthylen 344.
Oenanthylsäure 152.
Olanin 355.
Oleïn 355.
Oleïnsäure 164.
Olivenöl 360.
Olivil 607.
Opiansäure 443.
Opianyl 443.
Opium 441.
Orceïn 584.
— -Ammoniak 584.
Orcin 584.
Organische Stoffe, allgemeine Eigenschaften 70.
— — Constitution 41.
Einwirkung von Chlor, Brom, Jod 70.
— — — des Fünffach-Chlorphosphors 76. 77.
— — — der Hitze 82.
— — — des Phosphoroxychlorids 76.
— — freiwillige Zersetzung 85.
— — künstliche Darstellung 68.
Oroselin 605.
Oroselon 605.
Orseille 584.
Orsellinsäure 581.
Orsellinsäure-Aethyläther 582.
Oxäthylenbasen 437.
Oxalantin 657.
Oxalsäure 209.
— -Aethyläther 278.
— -Allyläther 308.
— -Amyläther 299.
— -Methyläther 256.
— -Salze 210.
Oxalursäure 656.
Oxalmethan 512.
Oxamid 508.
Oxaminsäure 512.
Oxanilid 509.
Oxanilidsäure 512.
Oxatolylsäure 586.
Oxyäthylenbasen 475.
Oxybaldriansäure 199.
Oxybenzoësäure 196.
Oxybuttersäure 199.
Oxycapronsäure 199.
Oxycinchonin 447.
Oxyessigsäure 198.
Oxyönanthylsäure 199.
Oxyphensäure 577.
Oxypikrinsäure 591.
Oxypropionsäure 199.
Oxyproteïne 690.
Ozokerit 646.

## P.

Palminsäure 166.
Palmitinsäure 157.
Palmitinsäureäthyläther 305.
Palmöl 361.
Parabansäure 655.
Paracyan 98.
Paracyansilber 104.
Paraffin 340.
Paraldehyd 139.
Paramilchsäure 206.
Paramylen 343.
Paramylum 541.
Parapectin 526.
Parapectinsäure 526.
Parapicolin 415.
Parasalicyl 195.
Parvolin 415.
Pech, burgundisches 638.
Pech, weisses und schwarzes 638.
Pectase 526.
Pectin 525.
Pectinsäure 526.
Pectinstoffe 525.
Pectose 525.
Pectosinsäure 526.
Pelargonsäure 155.
Pentachloraceton 144.
Pentachlorphenylsäure 185.

Peptone 672.
Perbromäthylen 327.
Perbrombromid 327.
Perchloräther 291.
Perchloräthylen 326.
Perchloressigäther 293.
Perchloroxaläther 294.
Persio 584.
Persulfocyansäure 118.
Perubalsam 638.
Peruvin 312.
Petrolen 617.
Petroleum 619.
Peucedanin 605.
Pfeilgift 605.
Pflanzenalbumin 686.
Pflanzencaseïn 687.
Pflanzenfaser 545.
Pflanzenfibrin 687.
Pflanzenleim 687.
Pflanzenschleim 544.
Pflaster 167.
Phenyl 187.
Phenylacetamid 506.
Phenylamin 417.
Phenylbenzamid 507.
Phenylbromid 187.
Phenylcarbamid 486.
Phenylcarbaminsäure 514.
Phenylcitraminsäure 517.
Phenylcyanamid 504.
Phenylcyanid 188.
Phenylchlorid 187.
Phenyldibenzamid 507.
Phenylendiamin 429.
Phenylglycolsäure 280.
Phenylharnstoff 486.
Phenyloxyd, benzoësaures 182.
Phenyloxaminsäure 512.
Phenyloxydhydrat 184.
Phenylsäure 184.
Phenylschwefelsäure 240.
Phenylschweflige Säure 240.
Phenylsuccinaminsäure 514.
Phenylsuccinimid 510.
Phenylsulfobenzamid 510.
Phenylverbindungen 182.
Phenylwasserstoff 183.
Phloretin 559.
Phloretinsäure 196.
Phloridzeïn 559.
Phloridzin 558.
Phloroglucin 559.
Phlorol 188.
Phönizinschwefelsäure 596.
Phtalaminsäure 622.
Phtalamid 622.
Phtalsäure 621.
— wasserfreie 621.
Phosphor, qualit. Bestimmung 6.
Phosphormethyliumjodür 491.
Phosphäthyliumjodür 492.
Phosphäthyliumoxydhydrat 492.
Phyllocyanin 603.
Phylloxanthin 603.
Physetölsäure 164.
Phylloretin 646.
Picolin 415.
— -Reihe 414.
Pikrinsäure 186.
Pikroerythrin 582.
Pikrotoxin 605.
Pimarsäure 637.
Pimelinsäure 214.
Pinacon 143.
Pininsäure 637.
Pinit 552.
Piperidin 453.
Piperin 453.
Piperinsäure 453. 454.
Plasmin 680.
Platinäthylamin, chlorwasserstoffsaures 409.
Platincyan 97.
Platincyankalium, einfach 109.
Platincyanverbindungen 109.
Platinmethylamin, chlorwasserstoffsaures 408.
Polyäthylenalkohole 339.
Polyglycerylalkohole 358.
Pomeranzenöl 617.
Populin 557.
Propionitril 288.
Propionon 146.
Propionsäure 145.
Propionsaure Salze 146.

Propionsäurealdehyd 145.
Propionylchlorid 145.
Propylätherschwefelsäure 295.
Propylalkohol 295.
— -Oxydhydrat 295.
Propylen 340.
Propylenalkohol 341.
Propylenbromid 328. 341.
Propylenchlorid 341.
Propylencyanid 328.
Propylenjodid 307. 341.
Propylenoxyd, essigsaures 341.
Protein 671.
Proteïnstoffe 671.
Protocatechusäure 576.
Pseudoerythrin 582.
Pseudomellon 120.
Pseudoschwefelcyan 120.
Purpurin 588.
Purpurschwefelsäure 596.
Purrée 591.
Pyridin 415.
Pyrocatechin 577.
Pyrogallussäure 572.
Pyromellithsäure 217.
Pyroterebinsäure 161. 616.
Pyroxylin 546.
Pyrrolroth 440.
Pyrrol 439.

## Q.

Quecksilberacetamid 505.
Quecksilberäthylchlorür 388.
Quecksilberäthyljodür 388.
Quecksilberäthyloxyd, salpetersaures 388.
Quecksilberäthyloxydhydrat 388.
Quecksilberallylchlorür 381.
Quecksilberamylchlorür 381.
Quecksilberbenzamid 507.
Quecksilberbiäthyl 388.
Quecksilberbimethyl 387.
Quecksilbermethyläthyl 389.
Quecksilbermethyljodür 387.
Quercetin 560.
Quercetinsäure 561.
Quercit 552.
Quercitrin 560.

## R.

Radicale, gepaarte 58.
— Isolirung 63.
— organische 41.
— stickstofffreie 121.
— stickstoffhaltige 96.
— zusammengesetzte 2. 40.
Rautenöl 154.
Reten 625.
Rhodan 116.
Rhodanmetalle 116.
Rhodeoretin 562.
Rhodeoretinsäure 562.
Ricinelaïdinsäure 166.
Ricinölsäure 166.
Ricinusöl 361.
Rindstalg 361.
Robinin 562.
Römisch-Camillenöl 632.
— -Kümmelöl 631.
Rohrzucker 529.
— -Baryt 530.
— -Chlornatrium 530.
— -Kalk 530.
Rosenöl 618.
Rothgallussäure 573.
Ruberythrinsäure 587.
Rubian 587.
Rutinsäure 561.

## S.

Saccharide 553.
Sächsisch Blau 598.
Säuren, aromatische 167.
— einbasische 121.
— mehrbasische 189.
Safflor 592.
Salicin 556.
Salicyl 189.
Salicylaldehyd 194.
Salicylamid 515.

Salicylaminsäure 515.
Salicylchlorid 193.
Salicylige Säure 194.
— Salze 190.
Salicylimid 515.
Salicylol 194.
Salicylsäure 192.
— -Methyl-Aethyläther 281.
— -Salze 192.
— wasserfreie 193.
Salicyltrichlorphosphat 188.
Salicylursäure 522.
Salicylwasserstoff 194.
Saligenin 556.
Saliretin 556.
Salpetersäure-Aethyläther 275.
— -Amyläther 299.
— -Methyläther 255.
Salpetrigsäure-Aethyläther 275.
— -Amyläther 299.
— -Methyläther 255.
Salylsäure 176.
Sandelholz 591.
Santalin 591.
— -Bleioxyd 591.
Santalsäure 591.
Santonin 607.
— -Natron 608.
Sapogenin 568.
Saponin 567.
Sarkin 457.
— -Kupferoxyd 457.
— -Silberoxyd 457.
— salpetersaures Silberoxyd 457.
— salzsaures 457.
Sarkosin 464.
Sauerstoff-Bestimmung 17.
Schellack 643.
— gebleichter 643.
Schiessbaumwolle 546.
Schillerstoff 560.
Schleim, thierischer 699.
Schleimharze 635.
Schleimsäure 235.
Schleimstoff 699.
Schnellessigfabrikation 130.
Schusterpech 638.
Schwefel, Nachweisung 6.
Schwefel, quant. Bestimmung 18.
Schwefeläthyl 288.
— -Schwefelquecksilber 288.
— -Schwefelwasserstoff 288.
Schwefelallyl 309.
Schwefelamyl 301.
Schwefelcetyl 305.
Schwefelcyan 117.
Schwefelcyanäthyl 290.
Schwefelcyanäthylen 335.
Schwefelcyanallyl 311.
Schwefelcyanammonium 117.
Schwefelcyankalium 117.
Schwefelcyanmetalle 116.
Schwefelcyanmethyl 260.
Schwefelcyanwasserstoffsäure 118.
Schwefelkakodyl, einfach 370.
— zweifach 371.
— dreifach 371.
Schwefelmellonwasserstoffsäure 120.
Schwefelmethyl 259.
— -Schwefelquecksilber 260.
Schwefelplatin-Allyl 310.
Schwefelsäure-Aethyläther 276.
— -Methyläther 255.
Schwefelwasserstoffschwefeläthylen 334.
Schwefelwasserstoffschwefelamyl 302.
Schweinfurter Grün 133.
Seifen 166.
Seignettesalz 222.
Selenaldin 489.
Seminaphtalidam 431.
Senegin 567.
Senföl 311.
Serum 680.
Siedepunkt homologer Körper 66.
Sinapolin 487.
Solanicin 566.
Solanidin 565.
Solanin 566.
Sorbin 548.
Sorbinsäure 548.
Spermaceti 305.
Spiräaöl 684.
Spirige Säure 194.
Stärkmehl 538.

Stannäthylverbindungen 380.
Stearin 354.
Stearinsäure 158.
Stearophansäure 159.
Stearoptene 610.
Steinöl 619.
— amerikanisches 802.
Stibäthyl 376.
Stibäthylbioxyd 377.
— salpetersaures 377.
— zweifach salpetersaures 377.
Stibäthylbibromür 378.
— bichlorür 377.
— bijodür 377.
— bisulfür 377.
Stibäthylium 378.
Stibäthyliumoxyd 378.
Stibäthyloxychlorür 378.
Stibäthyloxyjodür 378.
Stibamyl 374.
Stibbiamyl 374.
Stibmethyl 374.
Stibmethylium 375.
Stickstoff, qual. Bestimmung 5.
— quant. Bestimmung 12.
Stocklack 643.
Storax 639.
Strychnin 449.
— schwefelcyanwasserstoffsaures 449.
Styphninsäure 591.
Styracin 317.
Styrol 181.
Styron 316.
Styrylamin, chlorwasserstoffsaures 317.
Styrylchlorür 317.
Styryloxydhydrat 316.
Substitution 56.
— umgekehrte 72.
Succinamid 509.
Succinaminsäure 514.
Succinanil 510.
Succinanilidsäure 514.
Succinimid 509.
Succinimidsilberammonium 510.
Succinylsäure 211.
— -Chlorid 212.
Süssstoffe 603.
Sulfaldehyd 138.
Sulfanisylsäure 241.
Sulfhydrin 357.
Sulfobenzamid 510.
Sulfobenzaminsäure 522.
Sulfobenzanilid 510.
Sulfobenzoylbichlorid 239.
Sulfobenzoësäure 238.
Sulfobenzoylchlorid 239.
Sulfobenzol 184.
Sulfobenzoylwasserstoff 173.
Sulfobernsteinsäure 239.
Sulfobuttersäure 241.
Sulfochlornaphtalinsäure 624.
Sulfodichlornaphtalinsäure 624.
Sulfodinitronaphtalinsäure 624.
Sulfoessigsäure 238.
Sulfoglycolsäure 336.
Sulfonaphtalidamsäure 625.
Sulfonaphtalinsäure 623.
Sulfonitronaphtalinsäure 625.
Sulfophenylamid 507.
Sulfophenylamidylamid 508.
Sulfophenylamidylchlorür 508.
Sulfophenylchlorür 240.
Sulfophenylsäure 184. 240.
Sulfopropionsäure 241.
Sulfosalicylsäure 241.
Sulfotetrachlornaphtalinsäure 624.
Sulfozimmtsäure 239.
Sumpfgas 263.
Sylvinsäure 637.
Synaptase 692.
Syntonin 682.

## T.

Talgsäure 158.
Tartramid 517.
Tartraminsäure 517.
Tartrelsäure 220.
Tartrilsäure 220.
Tartronsäure 226.
Taurin 337. 661.
Taurocholsäure 660.
Tekoretin 646.
Tellurāthyl 386.

Tellurāthylchlorür 386.
Tellurāthyloxyd 386.
— salpetersaures 386.
— schwefelsaures 386.
Terebenthen 614.
Terebilen 613.
Terebinsäure 616.
Terecamphen 614.
Terephtalsäure 616.
Terpentin 611. 636.
— gekochter 637.
Terpentinöl 611.
— chlorwasserstoffsaures 612.
— -Hydrat 612.
Terpin 612.
Terpinol 612.
Tetrachlorāthylchlorür 293.
Tetrachlorbuttersäure 147.
Tetrachlornaphtalin 620.
Tetrāthylammoniumjodür 414.
Tetrāthylammoniumoxyd 413.
Tetrāthylammoniumtrijodid 414.
Tetrāthylbenzidin 430.
Tetrāthylenalkohol 339.
Tetramethylammoniumjodür 413.
Tetramethylammoniumpentajodid 414.
Tetramethylphosphoniumjodür 491.
Tetranitroform 266.
Tetryl 151. 296.
Tetrylalkohol 295.
Tetrylen 151. 342.
Thein 461.
Theobromin 460.
Thiacetsäure 134.
Thialdin 489.
Thierstoffe 648.
Thiofurfol 286.
Thionaphtamsäure 624.
Thionursäure 652.
Thiosinnamin 488.
Thonerde, essigsaure 132.
Thymianöl 622.
Thymol 632.
Thymoïl 632.
Thymoïlol 633.
Thymotinsäure 195.
Tolen 639.
Tolubalsam 639.
Toluenylchlorür 314.
Toluidin 428.
— chlorwasserstoffsaures 429.
Toluol 314.
Tolursäure 522.
Toluylendiamin 429.
Toluylsäure 177.
Toluylwasserstoff 177.
Tonkabohne 630.
Tragantgummi 543.
Traubensäure 223.
Traubenzucker 531.
— -Baryt 532.
— -Bleioxyd 532.
— -Chlornatrium 532.
— -Weinsäure 555.
Trehalose 536.
Triacetin 352.
Triäthylamin 412.
Triäthylenalkohol 339.
Triäthylendiamin 436.
Triäthylenoxydammoniak, salzsaures 476.
Triäthylhydrin 326.
Triäthylphosphin 491.
Triäthylphosphinoxyd 492.
Triäthylphosphinsulfid 492.
Triamide 510.
Tribenzoycin 353.
Tribromäthylenbromid 327.
Tribromanilin 419.
Tribromaloïn 606.
Tribromhydrin 352.
Tribromnitroform 267.
Tribromphenylsäure 186.
Tributyrin 353.
Trichloracetamid 506.
Trichloracetylchlorid 142.
Trichloracetylsäure 135.
Trichlorāthylen 325.
— -Chlorid 326.
Trichloranilin 419.
Trichlorbenzol 184.
Trichloressigsäure 135.
Trichlorhydrin 352.
Trichlormethyl 260.
Trichlormethylchlorür 264.

Trichlornitroform 266.
Trichlorphenylsäure 185.
Trichlortoluol 315.
Triglycerylalkohol 358.
Triglycolamidsäure 470. 516.
Trimargarin 354.
Trimethylamin 411.
Trimethylphosphin 491.
Trinitranisol 198.
Trinitroacetonitril 266.
Trinitroatamanthin 548.
Trinitrocresylsäure 188.
Trinitroform 265.
Trinitromesitylol 145.
Trinitromethylwasserstoff 265.
Trinitrophenylsäure 186.
Triolein 355.
Tripalmitin 353.
Triphenylcitramid 511.
Tristearin 354.
Trisuccinamid 510.
Trisulfhydrin 357.
Tritocatechusäure 577.
Tritylen 340.
Tritylalkohol 295.
Tunicin 547.
Türkischroth 588.
Turnbull's blue 108.
Typen 42.
Typentheorie 88.
Tyrosin 477.
— -Schwefelsäuren 478.

## U.

Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure 118.
Unterhefe 698.
Uramil 658.
Urethan 513.
Uroxansäure 650.
Usninsäure 585.

## V.

Valeral 151.
Valeralammoniak 152.
Valeriansäure 149.
— -Aethyläther 277.
— -Amyläther 399.
Valeron 150.
Valeronitril 472.
Valylmilchsäure 207.
Veratrin 452.
Verbindungen, gepaarte 3.
— der säurebildenden Radicale 90.
Verbrennungsröhre 8.
Verbrennungsofen 9.
Verwesung 87.
Vinyltriäthylammoniumbromür 437.
Viridinsäure 575.
Vitellin 675.
Vulpinsäure 586.

## W.

Wachholderbeeröl 617.
Wachs, chinesisches 306.
Wachsarten 306.
Waid 593.
Wallrath 305.
Wasserstoff, qual. Bestimmung 5.
— quant. Bestimmung 7.
Weichharze 635.
Weingeist 267.
Weinöl, leichtes 283.
— schweres 283.
Weinsäure 219.
— inactive 218.
Weinsäure-Aethyläther 280.
Weinsäureanhydrid 221.
Weinsäuresalze 221.
— Zersetzungsproducte 225.
Weinschwefelsäure 282.
Weinstein 220.
Weinsteinrahm 220.
Wintergreenöl 634.
Wismuthäthyl 379.
Wismuthäthylchlorür 380.
Wismuthäthyloxyd, salpetersaures 380.
Wismuthtriäthyl 379.
Wolle 697.
Wurmsamen 607.

## X.

Xanthicoxyd 459.
Xanthin 459.
— salzsaures 459.
— schwefelsaures 459.
Xanthogensäure 286.
Xanthoproteïnsäure 690.
Xylidin 429.
Xyloïdin 541.
Xylol 315.
Xyloretin 646.

## Z.

Zimmtäther 317.
Zimmtalkohol 316.
Zimmtessigsäure 181.
Zimmtbenzoësäure 181.
Zimmtöl 181.
Zimmtsäure 179.
— -Aldehyd 181.
— -Anhydrid 180.
— -Benzäther 313.
Zimmt-Salze 180.
— wasserfreie 180.
— -Zimmtäther 317.
Zimmtschwefelsäure 239.
Zinkäthyl 363.
Zinkamyl 365.
Zinkmethyl 364.
Zinnäthyl 380.
Zinnäthylchlorür 381.
Zinnäthyljodür 381.
Zinnäthyloxyd 381.
schwefelsaures 382.
Zinnbiäthyl 384.
Zinnmethylverbindungen 384.
Zinnsesquiäthyl 382.
Zinnsesquiäthylchlorür 382.
Zinnsesquiäthyljodür 383.
Zinnsesquiäthyloxyd 383.
— essigsaures 383.
— salpetersaures 383.
— schwefelsaures 383.
Zinnsesquiäthyloxydhydrat 383.
Zuckersäure 234.
Zuckerschwefelsäure 532.